
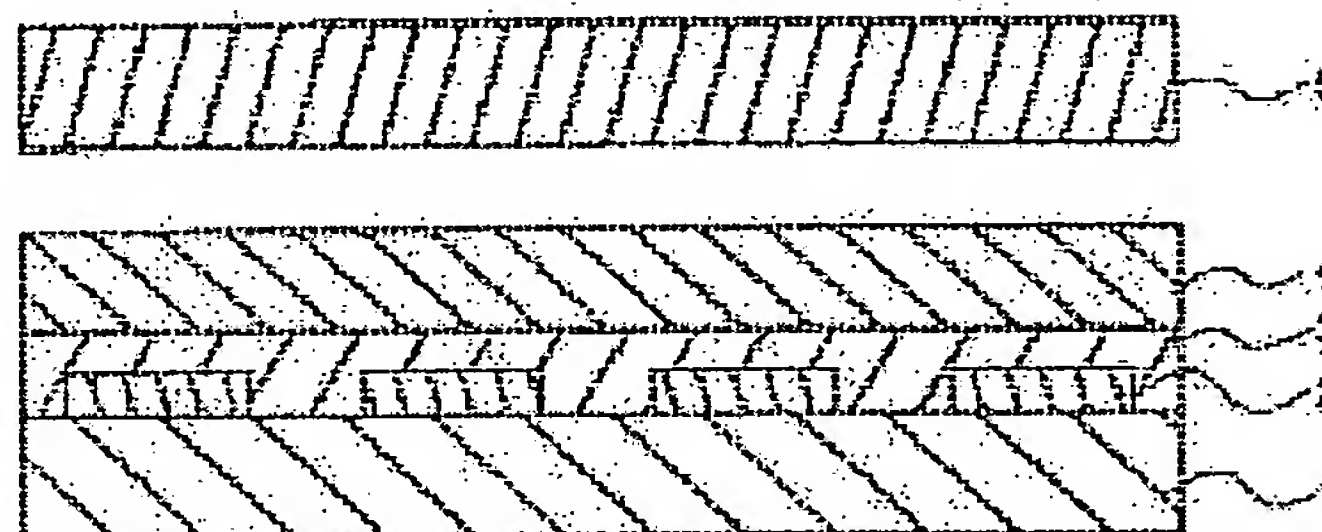


LUMINESCENT ELEMENT**Publication number:** JP2002222691 (A)**Publication date:** 2002-08-09**Inventor(s):** KUBOTA YUICHI; ARAI MICHIO**Applicant(s):** TDK CORP**Classification:**

- international: H05B33/04; H01L51/50; H05B33/02; H05B33/10; H05B33/12;
H05B33/14; H05B33/04; H01L51/50; H05B33/02; H05B33/10;
H05B33/12; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/04; H05B33/02;
H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14

- European:**Application number:** JP20010223539 20010724**Priority number(s):** JP20010223539 20010724; JP20000222496 20000724;
JP20000358352 20001124**Also published as:** JP4040850 (B2)**Abstract of JP 2002222691 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a luminescent element, equipped with base materials and protection materials with superior translucency, passivation (gas barrier property), oligomer discharge resistance, outgas lowering), anti-water (moisture)- absorbing property, chemical deterioration stability, dimensional and form stability, surface antireflection property, electrical insulation, ultraviolet-ray degradation resistance, and moreover, weather resistance in that film-forming under normal pressure is possible, and further, to provide a luminescence element of high reliability, easy manufacturing and low cost.; **SOLUTION:** The luminescent element is composed of a base material 1, having elasticity, translucency and heat resistance, a lower electrode 4 formed on it having light permeability, a luminescent layer 4, and an upper electrode 4, and further, is of a structure having a silica film and/or a silica series film 3 obtained by oxidation, after applying polysilazane at least on the base material size, as seen from the luminescent layer 3 or both sides, including the opposite side.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A light emitting device comprising:

A substrate which has translucency and heat resistance at least.

A lower electrode which has the light transmittance state formed on it.

A luminous layer.

Silica membrane and/or a silica system film which have an upper electrode and were got by both sides of the substrate side or an opposite hand of a substrate by applying polysilazane and oxidizing further at least in view of a luminous layer.

[Claim 2]A light emitting device of claim 1 in which said substrate is formed with glass or a resin material.

[Claim 3]A light emitting device of claim 1 or 2 which has said silica membrane and/or a silica system film between a substrate and a luminous layer at least.

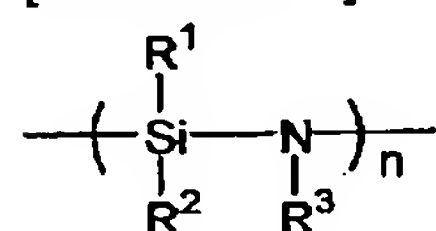
[Claim 4]A light emitting device of claim 3 which TFT is formed on said substrate and has a luminous layer on this TFT.

[Claim 5]One light emitting device of claims 1-4 which have said silica membrane and/or a silica system film on both sides of a substrate at least.

[Claim 6]One light emitting device of claims 1-5 to which oxidation treatment of said silica membrane and/or the silica system film is carried out under heating and/or humidification.

[Claim 7]One light emitting device of claims 1-6 which have a structural unit as which said polysilazane and/or its denaturation thing are expressed in the following structural formula.

[Formula 1]



[R¹, R², and R³ express an alkyl group. however, R¹, R², and R³ -- either at least is a hydrogen atom.]

[Claim 8]A light emitting device of claim 7 whose total carbon number of said alkyl group is six or less.

[Claim 9]Claim 7 paragraph said silica membrane and/or whose silica system film are films by which polysilazane and/or its denaturation thing of the number average molecular weights 100-50000 were ceramics-ized, or 8 light emitting devices.

[Claim 10]One light emitting device of claims 1-9 which are EL elements.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention has flexibility, has translucency, weatherability, heat resistance, and electric insulation, and relates to the light emitting device provided with the substrate thru/or protect member whose passivation nature improved, especially the organic EL device using this.

[0002]

[Description of the Prior Art]An organic EL device on hole injection electrodes, such as tin dope indium oxide (ITO), Form hole carrying materials, such as triphenyldiamine, and fluorescent substances, such as an aluminum quinolinol complex (Alq3), are further laminated as a luminous layer, With the element which has the basic constitution in which the metal electrode (electron injection electrode) in which work functions, such as Mg, are still smaller was formed, several 100 to several 10,000 cd/m² and very high luminosity are obtained with the voltage before and behind 10V.

[0003]As a substrate of such an organic EL device, the material which has the flexibility of a resin film etc. in respect of the application to a portable device, etc. attracts attention. As a substrate which has flexibility, when using high-heat-resistance films, such as polyimide and aramide films, for a substrate, since these films have strong hydrophilic nature, the outgas by water absorption or moisture absorption of a film becomes a cause, and the membranous fall of thin films, such as an electrode material and EL film, poses a problem. Curl of the thin film layered product containing a substrate, a camber, and accretion arise, or it has an adverse effect to the factor to sizes, such as a heat shrinkage rate and a coefficient-of-linear-expansion coefficient, and shape distortion.

[0004]The application to the color display of on the other hand acquiring blue, green, and a red 3 yuan color as a display using an organic EL device using the fluorescence conversion layer and/or color filter layer which comprised a fluorescent material is considered.

[0005]The method of using as a color display combining a single luminous layer, and the fluorescence conversion layer and/or color filter layer which comprised a fluorescent

material, Since it can constitute only from an independent organic EL device, composition is simple and it can be called the method excellent in the point which can carry out [full color]-izing by carrying out pattern formation of being not only cheap but a fluorescence conversion layer, and/or the color filter layer.

[0006]However, it is very difficult from points, such as patterning art and a damage to an organic electroluminescence structure, to provide a fluorescence conversion layer and/or a color filter layer by a predetermined pattern on an organic electroluminescence structure. Since the level difference is made if pattern formation of a fluorescence conversion layer and/or the color filter layer is carried out on a substrate and an organic electroluminescence structure is laminated on it, it can cut off (membranous discontinuous part), in order that it does not produce, or wiring may not be connected and current may not flow, The problem of stopping functioning as an organic EL device etc. and the problem of an organic layer and an electrode having received a damage by the moisture from these fluorescence conversion layers and/or a color filter layer and gas, or corroding were produced.

[0007]Although the technique of forming an overcoat layer further on a fluorescence conversion layer and/or a color filter layer is also taken as a means to solve such a problem, the problem of an organic layer and an electrode still receiving a damage by moisture and gas, or corroding remains.

[0008]On the other hand, although various examination of forming a passivation film is also made, Membranous moisture and a gas permeation preventive effect are not enough, there is a problem in surface evenness, or DAMEJI is given to a fluorescence conversion layer and/or a color filter layer, an overcoat layer, etc. from which the conditions at the time of membrane formation serve as a ground, and it had the problem of not being practical.

[0009]When forming a passivation film especially by a vacuum process, in order to conquer the above-mentioned problem, how to thicken thickness of a passivation film is also considered. However, the thick passivation film of thickness requires time for manufacture, productivity is bad, the film moreover manufactured by the dry process has large internal stress, and a crack goes into the obtained passivation film, It had a problem of it becoming impossible to demonstrate the effect of passivation.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]the purpose of this invention -- translucency, heat resistance, and passivation nature (gas barrier nature.) Oligomer regurgitation tightness, outgas reduction, water absorption-proof (**) nature, chemicals degradation stability, It excels in size shape stability, surface acid resistibility, electric insulation, ultraviolet radiation-proof degradation nature, and by extension, weatherability, The membrane formation under ordinary pressure is possible, it is providing the light emitting device which has the substrate excellent in productivity, such as being, and a protect member, and is reliable by extension, manufacture is easy, and it is providing the light emitting device of low cost moreover.

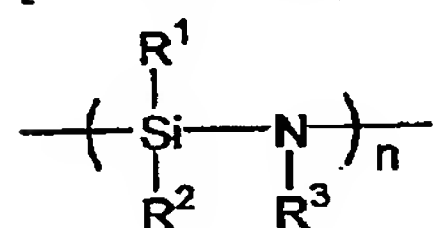
[0011]

[Means for Solving the Problem]Such a purpose is attained by following this invention.

- (1) A substrate which has translucency and heat resistance at least, and a lower electrode which has the light transmittance state formed on it, A light emitting device which has a luminous layer and an upper electrode and has silica membrane and/or a silica system film which were got by both sides of the substrate side or an opposite hand of a substrate by applying polysilazane and oxidizing further at least in view of a luminous layer.
- (2) A light emitting device of the above (1) in which said substrate is formed with glass or a resin material.
- (3) A light emitting device of the above (1) which has said silica membrane and/or a silica system film between a substrate and a luminous layer at least.
- (4) A light emitting device of the above (3) which TFT is formed on said substrate and has a luminous layer on this TFT.
- (5) One light emitting device of above-mentioned (1) - (4) which has said silica membrane and/or a silica system film on both sides of a substrate at least.
- (6) One light emitting device of above-mentioned (1) - (5) to which oxidation treatment of said silica membrane and/or the silica system film is carried out under heating and/or humidification.
- (7) One light emitting device of above-mentioned (1) - (6) which has a structural unit as which said polysilazane and/or its denaturation thing are expressed in the following structural formula.

[0012]

[Formula 2]



[0013][R¹, R², and R³ express an alkyl group. however, R¹, R², and R³ -- either at least is a hydrogen atom.]

- (8) The light emitting device of the above (7) whose total carbon number of said alkyl group is six or less.
- (9) The above (7) said silica membrane and/or whose silica system film are films by which polysilazane and/or its denaturation thing of the number average molecular weights 100-50000 were ceramics-ized, or (8) light emitting devices.
- (10) The above (1) which is an EL element One light emitting device of - (9).

[0014]According to (1), it can heat-treat in a vacuum and a more stable Si₃N₄ film can be obtained.

[0015]By forming a SiO_xN_y film between a light filter and a transparent lower electrode according to (2) and (3), an element can be protected from outgas from a light filter etc.

[0016]According to (4) and (5), the gas emitted from a substrate can be pressed down by a PASSIVATION film.

[0017]According to (6), a thick PASSIVATION film can also be easily formed without using vacuum devices, such as weld slag.

[0018]According to (7), (8), and (9), membranous pliability improves, and, in that into which a crack went at 0.5 micron, at least 1.0 micron of cracks cease to enter. As alkyl, simple things, such as a methyl group, are preferred.

[0019]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail.

[0020]The light emitting device of this invention to at least one field of a substrate polysilazane, such as perhydropolysilazane, For example, the coating liquid which dissolved in xylene etc. is applied and it has oxidation, i.e., the silica membrane which carried out steam oxidation, or was produced independently [it] by heat-treating among the air simultaneous or after that with it. The above-mentioned substrate is formed with materials, such as resin which have flexibility preferably and has translucency and heat resistance, and may exist as a protect member (for example, protective film) of a coating body like various electronic devices, for example, may exist as the members forming like a substrate.

[0021]For example, maintaining the flexibility which the above-mentioned resin has, when the above silica membrane is provided on a resin base material. Improvement in many characteristics, such as maintenance thru/or an improvement of heat-resistant improvement, improvement in surface evenness, and translucency, the passivation disposition top of a substrate, water absorption-proof (**) nature, chemicals degradation nature, size shape stability, ultraviolet light-proof degradation nature, surface reflective reduction nature, can be aimed at. Moreover, reinforcement and weatherability can be given as these compound operations. That is, in a light emitting device, since a steam and oxygen permeability become very low, while being able to prevent the performance degradation by them, reinforcement can be attained. Since a precise film is obtained, intensity improves and it excels in corrosion resistance. the factor which reduces optical functions in an electronic device like a light emitting device with translucency since a flat film is obtained -- it does not become. The adhesion of a substrate and silica membrane is also good.

[0022]Optical-functions films, such as the functional membrane formed on the substrate or the substrate, for example, a filter etc., Passivation with functionality thin films formed on it, such as an electrode layer and a luminous layer, can be performed, and these element composition layers can be protected from the moisture emitted from the functional membrane formed on the substrate or the substrate, gas, etc.

[0023]Such silica membrane applies polysilazane content coating liquid, such as perhydropolysilazane, and is obtained by performing steam oxidation and/or heat-treatment (a drying process is included). This manufacturing method is a suitable method whose membrane formation of silica membrane is generally attained to a resin base material with low heat resistance by process technology with sufficient productivity under ordinary

pressure called wet coating. Although methods of forming silica membrane by a low-temperature system include CVD and PVD, compared with these, a special device peculiar to a vacuum film formation apparatus is not needed, but since it is membrane formation by spreading under ordinary pressure, manufacture is easy, productivity improves and it is advantageous at a cost aspect. For this reason, there are also very few damages which can be easily formed also on the substrate which already formed the filter layer etc., and are moreover given to foundation layers, such as a filter layer.

[0024]When flexibility may use glass as a substrate for the use which is not demanded so much and applies to soda glass, It is 1.6wt% by the silica coating which elution Na^+ becomes from polysilazane even if elution of Na^+ ion is prevented and it is immersed in 100 ** pure water for about 24 hours. It becomes the following alkali-free-glass averages. For this reason, it also becomes possible to attain low cost-ization of base glass. For example, by it being wet and carrying out the spin coat of the 20% solution of polysilazane **L110 to 1.5-micrometer thickness, and performing 500 ** and 1-hour heat-treatment to it under N_2 atmosphere, after drying on the soda lime glass of 0.7-mm thickness, Contamination by the ingredient inside glass could be prevented and it became possible to substitute with an expensive non-alkali board. in this case, the acquired barrier layer -- the film [-izing / the film / $\text{SiO}_x\text{-N}_y$] whose barrier nature is better than a SiO_2 film -- the film of the mixed construction (nitrogen and oxygen ratio $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ is about 50 to 80%) of SiO_x and SiN_y was accepted in part in more detail.

[0025]As a substrate which has the flexibility used for this invention, a resin material is preferred. The substrate made of resin which has translucency and heat resistance especially at more than glass transition point $\text{Tg}65$ ** and/or the heat-resistant temperature of not less than 70 ** is preferred.

[0026]As a substrate made of resin which has translucency and heat resistance, it is polyethylene terephthalate film ($\text{Tg}69$ **) and polyethylenenaphthalate heat-resistant film ($\text{Tg}113$ **); ethylene chloride trifluoride resin. [PCTFE:neo chlorofluocarbon CTFE (made by Daikin Industries, LTD.)] (Heat-resistant temperature of 150 **), polyvinylidene fluoride [PVDF:Denker DX film (made by DENKI KAGAKU KOGYO K.K.)] (Heat-resistant temperature [of 150 **]: $\text{Tg}50$ **), polyvinyl fluoride (PVF:TEDORA PVF film] (made by Du Pont)) (Heat-resistant temperature of 100 **) etc. -- a homopolymer and a tetrafluoroethylene perfluoro vinyl ether copolymer [PFA: Neo chlorofluocarbon :P FA film (made by Daikin Industries, LTD.) (heat-resistant temperature of 260 **), tetrafluoroethylene hexafluoride propylene copolymer [FEP:TOYOFURON film FEP type (made by Toray Industries, Inc.)] (The heat-resistant temperature of 200 **), a tetrafluoroethylene ethylenic copolymer [An ETFE:tefzel ETFE film (made by Du Pont) (heat-resistant temperature of 150 **), an AFLEX film (Asahi Glass [Co., Ltd.] make: $\text{Tg}83$ **)] Fluorine system films, such as copolymer of **; copolymerization aromatic polyester with divalent phenol of

aromatic-dicarboxylic-acid (for example, terephthalic acid/isophthalic acid)-bisphenol A etc. [PAR:casting (made by Kaneka CORP.) Elmec and heat-resistant temperature [of 290 **];Tg215 **] **[New PAR"MF series" (made by Unitika, Ltd.), MF-2000, Tg288 **] The polyarylate film of **; polysulfone [PSF:SUMIRAITO FS-1200 (made by Sumitomo Bakelite Co., Ltd.)] (Tg190 **), polyether sulphone (PES:SUMIRAITO FS-5300) (Sumitomo Bakelite)) (Tg223 **) etc. -- ** sulfur polymer film; -- a polycarbonate film [PC:bread light (made in Teijin Chemicals)] (Tg150 **), [An ITO film, a buffer film, lamination composite-ized heat-resistant PC film (made by Teijin, Ltd.) HT-60, Tg205 **] ; Amorphous polyolefin system resin [APO (made by Mitsui Chemicals), cycloolefin resin; ZEONOA : Nippon Zeon Co., Ltd. (Tg: 105-163 **)], functional norbornene system resin [ARTON (Japan Synthetic Rubber)] (Heat-resistant temperature [of 164 **];Tg171 **) polycyclohexene (PCHE: made by Asahi Chemical Co., Ltd.) Tg218 **; polymethacrylate resin (PMMA) (the Mitsubishi Rayon make and Sumitomo Chemical make: 80-114 ** of Tg(s)); olefin maleimide copolymer [TI-160 (made by TOSOH CORP.)] (More than Tg150 **), PARAARAMIDO (Aramica R: Asahi Chemical) (heat-resistant temperature of 200 **), and polyimide fluoridation (heat-resistant temperature of not less than 200 **), polystyrene (Tg90 **), polyvinyl chloride (70-80 ** of Tg(s)), cellulose triacetate (Tg107 **), etc. are mentioned.

[0027]What is necessary is to choose suitably and just to use from such inside, according to the purpose and a use. In particular, from the purpose of an environmental clean-up, etc., a non halogen ghost is preferred. Polyether sulphone (PES) resin concrete especially with good transparency, heat resistance, and dimensional stability, heat-resistant polycarbonate resin, amorphous polyolefin system resin [Polycyclohexene (PCHE)] Aromatic polyester system resin (for example, polyarylate resin) etc. are preferred, and it is preferred to use these for at least some substrates. Generally of course, strong resin of absorptivity especially ***** and an EL luminescence film The steam of an outgas ingredient, It is very weak for moisture and the combination of providing at least the silica and/or the silica system passivation film which were obtained by the low-temperature wet coating by polysilazane in the film piece side surface is effective in improvement in gas barrier property, such as moisture, a steam, and O₂. Long double width film processing and sheet batch processing are effective also from a viewpoint of economical efficiency.

[0028]It is usable as a base film as it is in the complex film for LCD (Teijin [, Ltd.] make: EREKURIA, HT-60) which carried out the up-and-down double-sided coat of the polycarbonate film in the gas barrier nature solvent resistance layer, and provided the ITO conducting film in the one side further.

[0029]Although the glass transition point Tg of a resin base material is not less than 230 ** and does not regulate not less than 65 ** of the maximum [not less than 70 ** of / not less than 180 ** of] in particular especially more preferably preferably, they are usually 300 ** and especially about 250 more ** 350 **. Although not less than 200 ** is especially preferably preferred not less than 160 ** not less than 80 ** as for heat-resistant temperature thru/or continuous use temperature, the maximum is so preferred that it is high

and it does not regulate in particular, it is usually about 250 **. However, it is usable if there is not less than 80 ** as a package protect member (for example, resin base material for laminate films) of an element. The thickness of a resin base material is usually 5-150 micrometers, when using as a protect member, although suitably decided with the purpose and a use, intensity, flexural rigidity that are demanded, etc. It is the range of 35-135 micrometers preferably. When the effect of a surface protection will become difficult to get if it generally becomes thin, and a resin base material becomes thick on the contrary at about 500-1000 micrometers, it shows the tendency for the transmissivity of flexible nature and light to fall generally. For example, visible light transmittance is about 90% in 50-micrometer thickness, and it is [PES / (the optical Sumitomo Bakelite grade, data-smoothing FS-1300 system)] usable enough with the light transmittance of this level in the EL element which provides a light filter in the substrate of the visual recognition latest.

[0030]in addition -- having translucency -- 60% of the light of a light range (especially luminous wavelength field of an element) -- this -- better -- it says that ** penetrates not less than 80% more preferably 70%.

[0031]the MOR value (Molecular Orientation Ratio) a resin base material indicates the molecular orientation degree to be -- desirable -- 1.0-3.0 -- more -- desirable -- 1.0-2.0 -- especially 1.0-1.8 are preferred. Modification of a coating body decreases that MOR is said within the limits. The MOR value which shows this molecular orientation degree, for example Party tech 1998.3 "quality control of film sheet adapting microwave molecular orientation meter" Shigeyoshi Osaki, Seikei-Kakou Vol.7 No.11 1995 "molecular orientation 2 action accompanying axial distraction" figure -- a teacher -- it is indicated in articles, such as Yasunobu, Takahiro Niwa, Sadao Hibi, Shinichi Nagata, and ****. Anisotropy is so large that a MOR value is large, and 1.0 expresses random.

[0032]Even if a molecular orientation degree is the same resin film, a MOR value may change with the parts. It is in the tendency for the amount of preferred orientation to become high in the end held for the distraction, in the film especially manufactured by a 2 axis distraction method. For this reason, even if it is resin excellent in the molecular orientation degree, it is good to use, after checking inspecting a molecular orientation degree about each part of the resin film to be used, and having become in the above-mentioned amount of preferred orientation.

[0033]In order to measure MOR, it can obtain by measuring transmission microwave intensity, for example, rotating a sample. That is, if the interaction of the microwave electric field of fixed frequency and the electric doublet which constitutes a polymeric material rotates a sample in a microwave polarization electric field with regards to the inner product of both vector, with the anisotropy of a dielectric constant, transmission microwave intensity can change and it can know a molecular orientation degree as a result. Especially as microwave used for measurement, although not limited, they are 4 GHz, 12 GHz, etc., for example. As a measuring instrument adapting such a principle, there are molecular orientation meter MOA-5001A by NEW OJI PAPER [CO., LTD.] CO., LTD., 5012A, MOA-

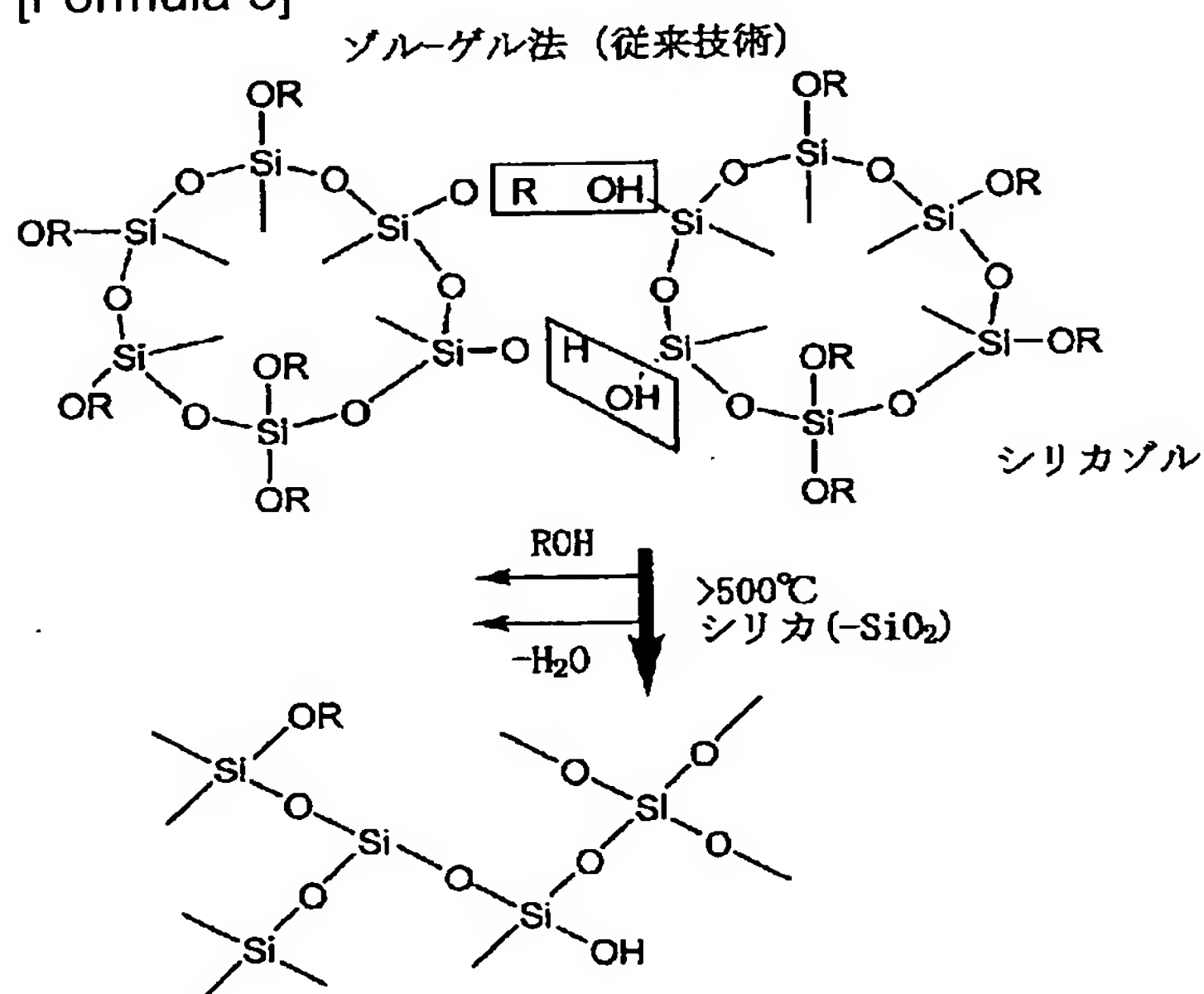
3001 A-3012A, etc., for example. In addition, it can also ask with an X diffraction, infrared dichroism, a polarization fluorescence method, an supersonic method, an optical method, NMR method, etc.

[0034]The substrate of this invention and the silica membrane by which coating is carried out preferably are formed using polysilazane and/or a partial very small denaturation object on a resin base material. As for the thickness of such silica membrane, it is preferred that it is about 0.01-15 micrometers, and it is preferred that it is about further 0.1-10 micrometers. It is possible to hold flexibility for a use which it becomes enough by considering it as such thickness functioning as a protective film, and requires flexibility. On the other hand, if the function as the insulation demanded as a protective film and a light filter overcoat film and a heat-resistant surface flat voltinism passivation film when it becomes not much thin too much cannot be achieved and it becomes not much thick, for the use which requires flexibility, it will become is easy to be checked.

[0035]The sol-gel method which obtains silica membrane by typical wet coating, it is shown below -- as -- abbreviated -- calcination of about 450 ** is needed for attaining perfect silica conversion among the atmosphere, the decrease of weight by desorption of a hydroxy group and an alkoxy group is large, so a volumetric shrinkage is large, and a crack is produced in thickness of at least 0.5 micrometers or more. However, for the below-mentioned reaction mechanism, a volumetric shrinkage is small and, moreover enough, becomes difficult to produce a weight increment at the time of silica conversion, and to produce a crack in the silica conversion using polysilazane and/or its partial denaturation object, at the temperature which resin can bear at the time of silica membrane conversion.

[0036]

[Formula 3]



[0037]The polysilazane used for this invention is polymer which has silicon-nitrogen combination as shown below, It is ceramics precursor inorganic polymer, such as SiO_2

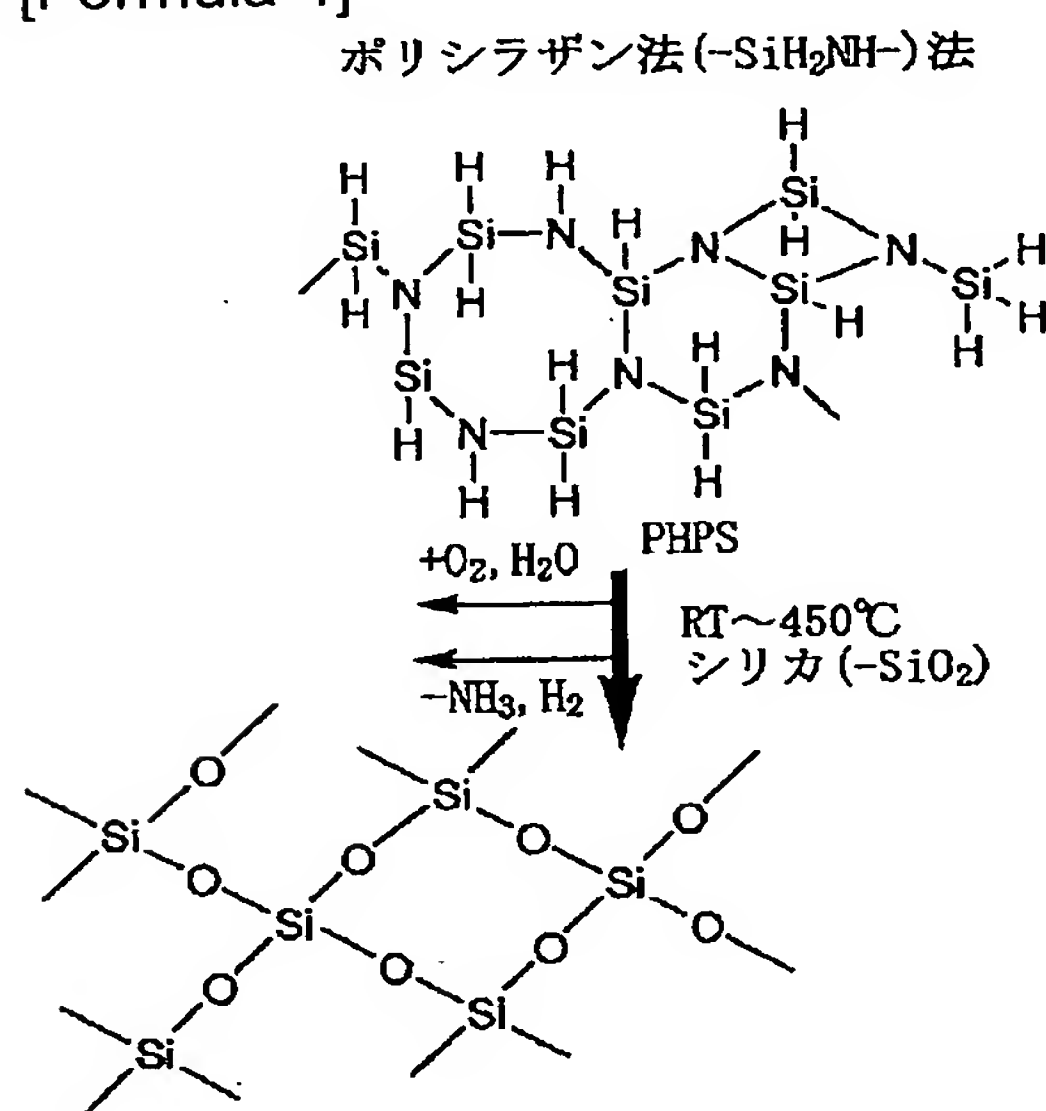
which consists of Si-N, Si-H, N-H, etc., Si_3N_4 , and both intermediate solid solution SiO_xN_y .

Usually, the perhydropolysilazane in which all side chains are hydrogen is used.

Perhydropolysilazane is presumed to be the structure in which the ring structure centering on straight chain structure, 6, and 8 membered-rings existed. The molecular weight is about 600 to about 2000 (polystyrene conversion) in a number average molecular weight (M_n), is a substance of a fluid or a solid and changes with molecular weights.

[0038]

[Formula 4]



[0039] These are marketed by the solution states dissolved in the organic solvent, and can use a commercial item as polysilazane content coating liquid as it is.

[0040] It is not preferred to use an alcohol system which reacts to polysilazane easily as an organic solvent. Specifically, ether, such as hydrocarbon solvents, such as aliphatic hydrocarbon, alicyclic hydrocarbon, and aromatic hydrocarbon, a halogenated hydrocarbon solvent, aliphatic series ether, and alicyclic ether, can be used. Specifically Pentane, hexane, an isohexane, methylpentane, Heptane, isohexane, octane, isooctane, cyclopentane, Methylcyclopentane, cyclohexane, a methylcyclohexane, benzene, Hydrocarbon, such as toluene, xylene, and ethylbenzene, a methylene chloride, Chloroform, a carbon tetrachloride, bromoform, ethylene chloride, an ethylidene chloride, There are ether, such as halogenated hydrocarbon, such as trichloroethane and tetrachloroethane, ethyl ether, isopropyl ether, ethylbutyl ether, butyl ether, dioxane, dimethyldioxane, a tetrahydrofuran, and tetrahydropyran, etc.

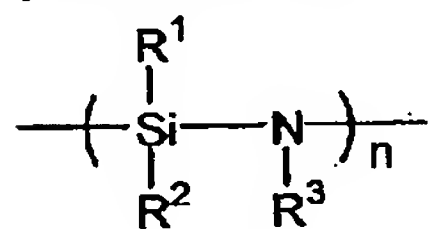
[0041] When using these solvents, it may choose in order to adjust solubility of polysilazane, a vapor rate of a solvent, and a concentration rise of a solution, and it may double with the purpose, and a solvent of two or more kinds may be mixed.

[0042] Content of polysilazane in polysilazane content coating liquid is 0.2 - 35wt%, although it changes also with thickness of silica membrane made into the purpose, and pot lives of coating liquid. It is a grade.

[0043]Organic polysilazane may be the derivative in which a part of hydrogen portion combined with the Si was replaced by an alkyl group etc. By having the alkyl group, especially a methyl group with few molecular weights, an adhesive property with furring is improved, and toughness can be given to hard and weak silica membrane, and even when thickness is thickened more, generating of a crack is suppressed. A thing of the carbon number 1 is preferred at a point with reducing [little] the original strong points of silica, such as outgas generating by an alkyl group of the carbon numbers 1-4 especially improvement in amorphous silica purity after silica conversion and passivation nature, and heat, and thermal expansion, preferably as said alkyl group. However, in order to raise viscosity of a nonaqueous system solution by conditions of spreading or to attain thick film-ization of silica membrane, a tertiary-butyl group of the carbon number 4, etc. can be used.

[0044]A substitutional rate by this alkyl group is polysilazane, [0045]

[Formula 5]



[0046][R¹, R², and R³ express an alkyl group. however, R¹, R², and R³ -- either at least is a hydrogen atom.]When expressed, it is preferred that 20% or less of the hydrogen atoms in a structural unit are replaced by the alkyl group, especially the methyl group, and 10% or less and especially about further 0.5 to 10% are preferred.

[0047]The derivative which has this alkyl group is good also as a foundation layer of the silica membrane of polysilazane. That is, after forming the 1st layer that serves as a ground with the polysilazane derivative which has an alkyl group, the 2nd layer is further formed by polysilazane and it is considered as two-layer structure. The case where such a two-layer structure uses color resist for a glass substrate, and it has the patterned color filter layer, It is effective as a means which improves compatibility when providing a silica passivation layer to the light filter of the structure which carried out the overcoat of the UV curing nature acrylic resin etc. to color resist. That is, the 1st layer for improving compatibility is provided and the 2nd layer excellent in passivation nature is formed on it. Therefore, it is [whether as a ground treatment layer, thickness does not need the 1st layer but it is so equivalent to the 2nd thickness at least, and] less than it.

[0048]It is good to use what carried out alkyl group substitution of a part of hydrogen of polysilazane which can take thick marginal thickness by simplifying the above-mentioned process only as the 1st layer when using a glass substrate especially as an improvement measure of productivity and yield nature. When what carried out alkyl group substitution is used, namely, flattening as an Oba coated layer of a color filter layer, In order to carry out the passivation also of the shift of Na ion from a blue plate glass substrate of a low price, simultaneously with outgas passivation from a light filter by converted silica membrane, etc., it is satisfactory even if it does not use alkali free glass.

[0049]A photopolymerization initiator may be contained if needed. When making an alkyl group part of the 1st layer of a ground into a reactant double bond like an alkylene group especially by containing a photopolymerization initiator, a silica formation reaction is promoted, more precise silica membrane becomes is easy to be obtained, and performance as a ground film of the 2nd stratification increases especially.

Perhydropolysilazane promotes composite-ization of a micro inorganic filler (SiO_2) and organic polymer by introducing the above-mentioned organic silazane in the range which does not spoil the original feature of inorganic polymer. It contributes to "thick-film-izing", "stability improvement", "improvement in thickness marginal", and "improvement in surface smoothness", alloy-ization by high compatibility with acrylic resin etc. is urged especially, and it is checked that each domain is dissolving in a size which is about 200Å.

[0050]As a photopolymerization initiator, a thing of publicly known - common knowledge can be used. especially -- acquisition -- a thing of easy marketing is preferred. Two or more photopolymerization initiators may be used. As a photopolymerization initiator, an aryl ketone system photopolymerization initiator. for example, acetophenones, benzophenones, and alkylamino benzophenones. Benzyl, benzoin, benzoin ether, and benzyl dimethyl ketals. There are ** sulfur system photopolymerization initiators (for example, sulfides and thioxan tons etc.), such as benzoyl benzoate and alpha-ASHIROKI SIMM ester species, an acyl phosphine oxide system photopolymerization initiator, and other photopolymerization initiators. In particular, use of an acyl phosphine oxide system photopolymerization initiator is preferred. A photopolymerization initiator can also be used combining photosensitizers, such as amines. As a concrete photopolymerization initiator, there are the following compounds, for example.

[0051]4-phenoxydichloroacetophenone, a 4-t-butyl-dichloroacetophenone, A 4-t-butyl-trichloroacetophenone, a diethoxyacetophenone, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, 1-(4-isopropylphenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one, 1-(4-dodecylphenyl)-2-methylpropan-1-one, 4 -(2-hydroxyethoxy)- Phenyl (2-hydroxy-2-propyl) ketone, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, 2-methyl-1-{4-(methylthio) phenyl}-2-morpholinopropane 1-one.

[0052]Benzyl, benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, Benzoin iso-propyl ether, benzoin isobutyl ether, Benzyl dimethyl ketal, benzophenone, benzoylbenzoic acid, Methyl o-benzoylbenzoate, 4-phenylbenzo phenon, hydroxybenzophenone, Acrylic-ized benzophenone, 3,3'-dimethyl- 4-methoxybenzophenone, 3,3',4,4'-tetrakis (t-butylperoxy carbonyl) benzophenone, 9,10-phenanthrene quinone, camphor quinone, dibenzosulfone, 2-ethylanthraquinone, 4',4''-diethyl isophthalophenone, alpha-ASHIROKI SIMM ester, methylphenylglyoxylate.

[0053]A 4-benzoyl-4'-methyldiphenylsulfide, a thioxan ton, 2-KURORU thioxan ton, 2-methylthio xanthone, a 2,4-dimethyl thioxan ton, an isopropyl thioxan ton, a 2,4-dichloro thioxan ton, 2,4-diethylthio xanthone, a 2,4-diisopropyl thioxan ton. 2,4,6-methylbenzoyl diphenylphosphine oxide, benzoyldiphenyl phosphine oxide, 2,6-dimethylbenzoyl

diphenylphosphine oxide, bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl pentyl phosphine oxide.

[0054]If a photopolymerization initiator has little contribution to silica conversion of inorganic polysilazane and there are, it will spoil the compactness of conversion silica membrane.

[too many] Therefore, it is preferred among coating liquid that below 20 mass % contains to UV-curing-resin ingredient 100 weight section in a 0.01 - 5 mass % grade and organic polysilazane.

[0055]A catalyst may be used in order to promote a reaction as occasion demands. A catalyst which is made to harden polysilazane and is sold more at low temperature as a catalyst is preferred, For example, metal catalysts (JP,7-196986,A) which consist of particles of metal, such as gold, silver, palladium, platinum, and nickel, and those carboxylic acid complexes (JP,5-93275,A) are mentioned. It is also preferred a catalyst solution and to adopt methods, such as to specifically contact covering molding to an amine aqueous solution etc. directly, or to put to the steam fixed time, as a catalyst is not added in a polysilazane solution but it is proposed by JP,9-31333,A.

[0056]Polysilazane is ceramics precursor polymer as above-mentioned, in order to form silica membrane using this, air calcination takes not less than 450 **, but. By combining steam oxidation and/or heating-under air atmosphere oxidation under catalyst existence, at least 100 ** or less of precise silica membrane is obtained, and a coat of a wet state of polysilazane can be formed also to a heat-resistant low substrate of a plastic film etc. Especially methyl group substitution polysilazane that can take thick marginal thickness containing a crack has especially effective silica conversion efficiency by humidification. Therefore, which method of heating, steam oxidation or heating, steam oxidation, and combination heating under an air atmosphere may be used for formation of silica membrane. It is 5wt% of trimethylamine especially as a catalyst. Nature ceramics of silica are formed by holding polysilazane coating liquid (Mn 100-50000 of polysilazane) under 95 **80%RH atmosphere after 2-minute gas phase contact at 25 ** with a steam (non-phase) of solution for 5 minutes. Ceramic silica layer formation according [this method] to continuation spreading hardening to said plastic long film is attained.

[0057]polysilazane of Mn 100-50000 and an acetylacetonato complex (nickel.) a way 1.0×10^{-6} - within the limits of two, and Mn carry out low temperature baking of the above-mentioned complex addition polysilazane fluid of about 200-500,000 at 50-350 ** in the glycidol / polysilazane atomic ratio produced by carrying out the pyrogenetic reaction of Pt, Pd, aluminum, the Rh, etc., and 0.5 micrometer or less of metal (Ag.) Silica ceramic membrane is obtained by adding Au, Pd, nickel, etc. to polysilazane of Mn 100-50000, and carrying out low temperature baking at 150-370 **. In this case, if it calcinates above 250 ** under N_2 or NH_3 content atmosphere, From stoichiometric composition silicon-nitride-ized in part, although it shifts somewhat, it converts into a film ($SiO_x N_y : O / (O + N)$ is about 50 to 80%) near a $SiO_x N$ layer and a SiN_y layer, and passivation nature of a film of thickness

improves.

[0058]nitriding indicated to JP,10-194873,A -- silicification -- a film can also be used.

Namely, a 20wt% xylene solution of refining polysilazane of Mn=500 which carried out dehydration condensation of the polysilazane - 10,000 is applied to 0.3-micrometer thickness by a spin coater using ammonia or hydrazine, baking after desiccation with a hot plate (100 **), and baking at 600 ** under a 0.001-Pa vacuum all over a vacuum furnace for 30 minutes -- nitriding with still more precise and sufficient passivation nature of 0.1 micrometer of thickness -- silicification -- a film is obtained.

[0059]It is not restricted especially as a means which carries out coating of the polysilazane content liquid, but a method of publicly known - common knowledge can be adopted. For example, methods, such as a dipping method, the flow coat method, a spray method, the bar coat method, the gravure coating method, the roll coat method, the braid coat method, the air knife coat method, a spin coat method, the slit coat method, and the micro gravure coating method, are employable. Dry, when an after [coating] coating composition contains a solvent, irradiate with ultraviolet rays etc. as occasion demands, and it is made to rank second and to harden about an organic polysilazane content system, except for a solvent, it heats, or it is neglected to a room temperature and it is stiffened. Solution and a steam of amines or acids can be made to be able to contact and hardening can also be promoted.

[0060]Wet thickness becomes thick about 20 to 30% to the last thickness.

[0061]In organic polysilazane containing acrylic resin which has an ethylene unsaturated double bond especially, when forming silica membrane, it may irradiate with activity energy lines, such as ultraviolet rays and an electron beam. When a photopolymerization initiator is especially contained in a coat, it is required to irradiate with light of wavelength required to excite this photopolymerization initiator, for example, UV light. Even when a photopolymerization initiator is not contained, by irradiating with an electron beam, a reaction promotes and organic polymer and hybridized precise silica membrane become is easy to be obtained.

[0062]Especially as an activity energy line which stiffens polysilazane, ultraviolet rays are preferred. However, it is not limited to ultraviolet rays but an electron beam and other activity energy lines can be used. As a source of ultraviolet rays, a xenon lamp, a pulse xenon lamp, a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a carbon arc lamp, a tungsten lamp, etc. can be used.

[0063]When forming silica membrane, plasma treatment may be performed after formation. By performing plasma treatment, ashing of the surface is carried out, and it is defecated, and silica membrane still nearer to stoichiometric composition is obtained. O₂ plasma treatment of plasma treatment is preferred.

[0064]Silica membrane of this invention may have a foundation layer, in order to improve an adhesive property with a fluorescence conversion layer, a color filter layer, an

enveloping layer, etc. containing a substrate and a fluorescence substance.

[0065]A fluorescence conversion layer which this foundation layer has translucency, insulation, and heat resistance, and contains a substrate and a fluorescence substance, Especially if an adhesive property with a color filter layer, an enveloping layer, etc. is good, it is not limited, but organic-inorganic matter hybrid resin layer connected by a covalent bond or a resin layer with which a submicron particle is high-filled up is preferred.

[0066]As an organic-inorganic matter hybrid resin layer connected by a covalent bond, there are the following, for example.

[0067](1) 10 g of urethane acrylate (an average of 15 acrylyl group content per molecule), A constituent which added 15 g of xylene solutions (20 % of the weight of solid content, and number average molecular weight $M_n \approx 1000$, TONEN make, and trade name:L110) of perhydropolysilazane, and was agitated at ordinary temperature for about 1 hour (here) Urethane acrylate as a photopolymerization initiator as 2, 4, 6-methylbenzoyl-diphenylphosphine-oxide:150mg, and a UV absorbent, 2-hydroxy-5-(2-acryloyloxyethyl) phenylbenzo triazole : as 1000 mg and light stabilizer, bis(1-octyloxy 2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidyl)SEBANETO: -- 200 mg -- butyl acetate: -- a solution which dissolved in 30 g -- becoming -- several micrometers being applied and with a doctor blade etc., A transparent hardened material produced by carrying out UV irradiation in an air atmosphere by 3000 mJ/cm^2 and wavelength:300-390nm after solvent desiccation using a high-pressure mercury-vapor lamp.

[0068](2) In a product made from JSR, and a UV/EB hardening resin (Z series) system for optics. It contrasts especially with a visible light wavelength, and is the smaller particle diameter of 0.01 micrometer (10 nm). To SiO_2 particles. A resin layer which carried out UV

curing by 1.0 J/cm^2 after carrying out the spin coat of the organic solvent content type of organicity / inorganic hybrid materials, such as Desolite Z7500 series (Z7501, Z7503, KZ71714) which introduced a photosensitive acrylyl group, and drying the coat.

[0069](3) Made in Catalyst Chemical Industry, heat-hardened type organicity-inorganic matter hybrid resin of poly silsesquioxane (trade name: ZRS, ladder structure similar polymer which has R- and RO-basis in a ring structure side chain of Zr substitution and a SiO skeleton in part) in which zirconia was embellished.

[0070]By performing oxygen plasma treatment, after forming either the above-mentioned foundation layer (1), (2) and (3), When a foundation layer will become nearer to quality of silica and forms the upper polysilazane conversion layer, it becomes good [a coverage by an affinity improvement of a both interface], and the passivation disposition top effect of a foundation layer is added.

[0071]A submicron particle as a resin layer with which it high-fills up, UV/EB hardening which has an acrylic double bond in a resin material, organic peroxide heat-curing resin, making ring-opening-polymerization heat-curing resin of an epoxy ring, and an aluminum chelate compound into a condensation reaction catalyst -- a copolycondensation resin with

an alkoxy-silyl-groups content acrylic resin ---less -- yellowing -- with isocyanate group content urethane polymer. A thing using one sort, such as hydroxy acrylate resin and condensation transparent polyurethane resin with polyester and a polyether (system hydroxyl group content polyol) prepolymer, or two sorts or more is preferred. As a submicron particle with which this resin is high-filled up, SiO_2 and aluminum $_2\text{O}_3$, ZrO_2 , Ce_2O_3 , SiO , SiO_xN_y , Si_3N_4 , etc. can be mentioned and SiO_2 particles, SiO_xN_y particles, etc. are especially preferred. As for primary [an average of] particle diameter of this submicron particle, about 0.005-1.0 micrometer is preferred.

[0072]As for thickness of these foundation layers, about 0.05-10 micrometers is preferred.

[0073]The silica membrane of this invention can obtain good surface smoothness by forming on a direct color filter layer, a fluorescence conversion layer, etc., without using an overcoat layer. In this case, as surface roughness obtained, it is less than [R_{max} 30nm].

[0074]As for transmissivity of luminescent light of silica membrane, it is preferably preferred that it is not less than 80% not less than 70% especially more preferably not less than 60%. When transmissivity becomes low, the luminescence from a luminous layer itself declines and there is a tendency for luminosity required as a light emitting device to no longer be obtained.

[0075]In addition, when making particles (preferably zinc oxide (ZnO) particles) of the ultraviolet absorption nature of an inorganic system contain in silica membrane, these are added in coating liquid. As for a size of particles, it is preferred that it is 0.01-0.5 micrometer in mean particle diameter, and it is preferred that about 25 to 35 vol% of polysilazane is included.

[0076]Unlike inorganic semiconductor particles, such as CdS, ZnO is pollution-free, and its endurance under each environment is stable as compared with an organic matter system. In addition, some are desirable as an ultraviolet ray absorbent of an organic matter system, and a thing of a polymer type which combined a reaction type ultraviolet ray absorbent and polymer is preferred as such a thing.

[0077]For example, as a reaction type ultraviolet ray absorbent, there is a thing of the following structure and it is marketed as RUVA-93 (made by Otsuka Chemical Co., Ltd.).

[0078]It is marketed also as copolymerization polymer with MMA or styrene. PUVA-30M and PUVA-30S (all are the Otsuka Chemical Co., Ltd. make) are one of such things, for example, Furthermore according to the purpose of use, it is marketed as PUVA-30M-30T, PUVA-50MBA-30T, PUVA-50MEH (all are the Otsuka Chemical Co., Ltd. make), etc.

[0079]An ultraviolet ray absorbent of these organic matter systems is laminated with silica membrane, and is used, and the thickness is about 1-15 micrometers.

[0080]Furthermore as an ultraviolet ray absorbent, can use an ultraviolet-rays long wavelength fluorescence conversion nature organic compound thru/or an organometallic complex molecule, and as such a thing, $[\text{Tb}(\text{bpy})_2] \text{Cl}_3 \text{ and } x\text{H}_2\text{O}$ (bpy=2,2'-bipyridine), $[\text{Tb}(\text{phen})_2]$ Rare earth flat-surface complexes, such as $\text{Cl}_3 \text{ and } x\text{H}_2\text{O}$ (phen=1,10-

phenanthroline), a symmetry dicyano pyrazine derivative of the following structure, etc. are effective.

[0081]Polysilazane is ceramics precursor polymer as above-mentioned, in order to form silica membrane using this, air calcination takes not less than 450 **, but. By combining steam oxidation with the bottom of oxidation, i.e., catalyst existence, at least 100 ** or less of precise silica membrane is obtained, and a coat of a wet state of polysilazane can be formed also to a heat-resistant low substrate of a plastic film etc. Nature ceramics of silica are formed by holding polysilazane coating liquid (Mn 100-50000 of polysilazane) under 95 **80%RH atmosphere after 2-minute gas phase contact at 25 ** with a steam (gaseous phase) of 5wt% solution of trimethylamine especially as a catalyst for 5 minutes. As for this method, continuation spreading hardening is attained to said plastic long film. polysilazane of Mn 100-50000 and an acetylacetonato complex (nickel.) a way 1.0×10^{-6} - within the limits of two, and Mn carry out low temperature baking of the above-mentioned complex addition polysilazane fluid of about 200-500,000 at 50-350 ** in the glycidol / polysilazane atomic ratio produced by carrying out the pyrogenetic reaction of Pt, Pd, aluminum, the Rh, etc., and 0.5 micrometer or less of metal (Ag.) Silica ceramic membrane is obtained by adding Au, Pd, nickel, etc. to polysilazane of Mn 100-50000, and carrying out low temperature baking at 150-370 **. Concrete operation is based on a publicly known method.

[0082]Wet thickness becomes thick about 20 to 30% to the last thickness.

[0083]As mentioned above, a light emitting device of this invention which has silica membrane on a resin base material may have what becomes by a resin base material and silica membrane as a protect member, or an antireflection film or members forming, although there are some which become by a resin base material and silica membrane. Or it may have as a passivation member of a foundation layer which has various functions formed on a substrate and a substrate, and a functional film further formed on it.

[0084]An EL element luminescence life in a use which is not so severe. A fluorine system film with high steam barrier property, such as polyvinylidene fluoride, ETFE, and PCTFE (it is almsgiving to the surface about Asahi Glass method CS processing), It is also effective in improvement in reliability of an EL element to use it as a package film which wraps the whole flexible EL element which uses especially a film base as a package film in partial methylation polysilazane (1 micrometers or more in thickness) conversion and a very small methyl group content silica membrane formation film.

[0085]An example of composition of a color display using a light emitting device of this invention is shown in drawing 1. A color display shown in drawing 1 has the light emitting element structure object 4 containing a fluorescence conversion layer and/or the color filter layer 2 containing a fluorescence substance, the barrier layer 3, an electron injection electrode, a hole injection electrode, a luminous layer, etc. one by one on the substrate 1. A fluorescence conversion layer and/or a color filter layer may be more than a bilayer if needed. It may have the sealing plate 5 for closing the light emitting element structure

object 4 if needed.

[0086]A light emitting device of this invention takes out preferably light which emitted light from the substrate side through a fluorescence conversion layer and/or a color filter layer.

[0087][Organic EL device] An organic electroluminescence structure desirable as a light emitting element structure object has structure where hole injection electrodes (positive electrode), such as ITO which is the 1st electrode, and organic layers, such as a hole pouring transporting bed, a luminous layer, and an electron injection transporting bed, and an electron injection electrode (cathode) were usually laminated one by one. It may have a color filter layer, a fluorescence conversion layer, and an overcoat layer as the ground.

[0088]What is necessary is to adjust the characteristic of a light filter according to light in which an organic EL device emits light, and just to optimize extraction efficiency and color purity, although what is necessary is just to use for a color filter layer a light filter used with a liquid crystal display etc. Lights cut at this time are light with a wavelength of not less than 560 nm and light with a wavelength of 480 nm or less, when green, in a blue case, they are light with a wavelength of not less than 490 nm, and, in the case of red, are light with a wavelength of 580 nm or less. It is preferred to adjust to a chromaticity coordinate of an NTSC standard or the present CRT using such a light filter. Such a chromaticity coordinate can be measured using a common chromaticity coordinate measuring instrument, for example, BM-7 by TOPCON CORP., and SR-1 grade. What is necessary is for thickness of a color filter layer just to be about 0.5-20 micrometers.

[0089]It is good as for instead of a light filter using an optical thin film like a dielectric multilayer.

[0090]A fluorescence conversion layer absorbs light of EL luminescence, is making light emit from a fluorescent substance in a fluorescence conversion layer, and performs convert colors of the luminescent color. As a presentation, it is formed from three, a binder, a fluorescent material, and an optical absorption material.

[0091]What has a high fluorescence quantum yield should just be used for a fluorescent material, and it is fundamentally preferred that absorption is strong to an EL luminescence wavelength band. Specifically, a fluorescent substance whose luminescence maximum wavelength λ_{max} of a fluorescence spectrum is 580-630 nm is preferred. Actually, coloring matter for laser, etc. are suitable and A rhodamine compound, What is necessary is just to use a perylene system compound, a cyanine system compound, a phthalocyanine system compound (subphthalocyanine etc. are included), a naphthalo imide system compound, a condensed ring hydrocarbon system compound, a condensation heterocyclic system compound, a styryl system compound, etc.

[0092]Thing of a binder that what is necessary is just to choose material which does not quench fluorescence, and detailed patterning can be performed in photo lithography, printing, etc. is fundamentally preferred. Material which does not receive a damage at the time of membrane formation of ITO/IZO which is a positive electrode is preferred.

[0093]When optical absorption of a fluorescent material is insufficient, it uses, but when

there is no necessity, it is not necessary to use an optical absorption material. The optical absorption material should just choose material which does not quench fluorescence of a fluorescent material.

[0094]By using such a fluorescence conversion filter layer, desirable x and y value are obtained in a CIE chromaticity coordinate. What is necessary is for thickness of a fluorescence conversion filter layer just to be about 0.5-20 micrometers.

[0095]It is not necessary to provide an overcoat layer and it can make a function of an overcoat layer serve a double purpose especially in this invention by forming silica membrane on a direct color filter layer and a fluorescence conversion layer. When providing an overcoat layer as occasion demands, heat-hardened type resin or ultraviolet curing type resin is preferred, and since flattening of the organic layer surface is especially carried out more by heat in the case of hardening of heat-hardened type resin, it is desirable. Especially, poly silsesquioxane resin (rudder silicon resin) and especially an acrylic resin are preferred. Even if resin uses a kind, and it uses two or more sorts together, it is not cared about. An overcoat layer is applied on a substrate, a fluorescence conversion layer, and/or a color filter layer, and ultraviolet curing of it is heat-hardened or carried out, and it is usually formed. Curing temperature of usual heat-hardened type resin is about 140-180 **. In the case of ultraviolet curing type resin, it usually irradiates with UV light so that addition light volume may serve as 1000 - 10000mJ.

[0096]When diverting a light filter for liquid crystal display to some other purpose, granularity of the surface measures by AFM, and concavo-convex defects which exceed 30 nm greatly by less than Rmax 30nm even if it is single shot-like may be few, or must not exist. A "black spot", "a short circuit of providing a surface flattening overcoat layer with a thickness of 1 micrometers or more described previously", etc. are also effective on a measure against image quality deterioration so that such a big projection may not be produced.

[0097]Next, an organic electroluminescence structure desirable as a light emitting device of this invention is explained. An organic electroluminescence structure is usually laminated on silica membrane, as shown in drawing 1. If an example of the composition is shown, it has structure where a positive electrode, a hole pouring transporting bed, a luminous layer, an electron injection transporting bed, and a cathode which are transparent electrodes were laminated one by one.

[0098]An organic electroluminescence structure of this invention can be considered not only as the above-mentioned example but as various composition, for example, omits electron injection and a transporting bed, or it may be considered as a luminous layer and one, or it may mix a hole pouring transporting bed and a luminous layer. There may be a luminous layer more than two-layer.

[0099]A cathode and a positive electrode can be formed by vacuum deposition, a sputtering technique, etc., and organic layers, such as a luminous layer, can be formed with vacuum deposition etc. These films can be patterned by a method of etching after mask deposition

or film formation if needed, respectively, and can obtain a desired light emission pattern by this.

[0100]Next, an organic layer provided in an organic EL device of this invention is described.

[0101]A luminous layer is contained in this organic layer. A luminous layer consists of a cascade screen of one kind which participates in a luminescence function at least, or two kinds or more of organic compound films.

[0102]A luminous layer has a hole (electron hole) and electronic pouring functions, those transportation functions, and the function to make recombination of a hole and an electron generate an exciton. An electron and a hole can be poured in and conveyed with easily and sufficient balance by using a neutral compound for a luminous layer comparatively electronically.

[0103]As for a luminous layer, everything but a luminous layer in a narrow sense may have a hole pouring transporting bed, an electron injection transporting bed, etc. further as occasion demands.

[0104]A hole pouring transporting bed has a function which bars a function which makes easy pouring of a hole from a hole injection electrode, a function to convey a hole stably, and an electron, and an electron injection transporting bed, It has a function which bars a function which makes easy pouring of an electron from an electron injection electrode, a function to convey an electron stably, and a hole. These layers increase - Make a hole and an electron which are poured into a luminous layer shut up, make a recombination area optimize, and improve luminous efficiency.

[0105]Although thickness of a luminous layer, thickness of a hole pouring transporting bed, and thickness in particular of an electron injection transporting bed are not restricted and change also with formation methods, it is usually preferred to be especially referred to as 10-300 nm about 5-500 nm.

[0106]What is necessary is just to make them into comparable as thickness of a luminous layer or 1 / about 10 to 10 times, although thickness of a hole pouring transporting bed and thickness of an electron injection transporting bed are based on a design of a recombination-radiation field. As for a pouring layer, when dividing a pouring layer and a transporting bed of a hole/electron, it is preferred that 1 nm or more and a transporting bed set to 1 nm or more. A maximum of thickness of a pouring layer at this time and a transporting bed is [in a pouring layer] usually about 500 nm at about 500 nm and a transporting bed. About such thickness, it is also the same as when providing two layers of pouring transporting beds.

[0107]A luminous layer of an organic EL device is made to contain a fluorescence substance which is a compound which has a luminescence function. At least one sort chosen from compounds, such as a compound which is indicated by JP,63-264692,A, for example, Quinacridone, rubrene, and styryl system coloring matter, as such a fluorescence substance, for example is mentioned. quinoline derivatives, such as metal complex coloring

matter which makes a ligand eight quinolinols, such as tris(8-quinolinolato) aluminum, or a derivative of those, tetraphenylbutadiene, anthracene, perylene, coronene, and 12-phthaloperi -- non, a derivative etc. are mentioned. A phenyl anthracene derivative of a statement, a tetra aryl ethene derivative given in JP,8-12969,A, etc. can be used for JP,8-12600,A.

[0108]It is also preferred to use it combining a host substance which can emit light by itself, and use as a dopant is also preferred. As for content of a compound in a luminous layer in such a case, it is preferred that they are 0.01 to 10 volume % and further 0.1 to 5 volume % . By a rubrene system, 0.01 - 20 volume % is especially preferred. The luminous wavelength characteristic of a host substance can be changed by using it combining a host substance, and while luminescence which shifted to long wavelength is attained, luminous efficiency and stability of an element improve.

[0109]As a host substance, a quinolinolato complex is preferred and an aluminium complex which makes an eight quinolinol or its derivative a ligand further is preferred. As such an aluminium complex, what is indicated by JP,63-264692,A, JP,3-255190,A, JP,5-70773,A, JP,5-258859,A, JP,6-215874,A, etc. can be mentioned.

[0110]First specifically Tris(8-quinolinolato) aluminum, bis(8-quinolinolato)magnesium, Bis(benzo {f}-8-quinolinolato)zinc, bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminumoxide, Tris(8-quinolinolato) indium, tris(5-methyl-8-quinolinolato) aluminum, 8-quinolinolatolithium, tris(5-chloro-8-quinolinolato) gallium, There are bis(5-chloro-8-quinolinolato)calcium, 5,7-dichloro 8-quinolinolatoaluminum, tris(5,7-dibromo-8-hydroxyquinolinolato) aluminum, poly [zinc (II)-bis(8-hydroxy-5-kino RINIRU)methane], etc.

[0111]May be other ligands an aluminium complex which it has besides an eight quinolinol or its derivative, and as such a thing, Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(alt. crezolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(metha-crezolate)aluminum (III), bis(2-methyl-8-quinolinolato)(para-crezolate) aluminum(III) . Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(ortho-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(meta-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,3-dimethylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,6-dimethyl phenolate) aluminum (III) and bis (2-methyl-8-quinolinolato)(3,4-dimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(3,5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(3,5-di-tert-butyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,6-diphenyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,4,6-triphenyl phenolate) aluminum (III), Bis (2-methyl-8-quinolinolato)(2,3,6-trimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,3,5,6-tetramethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(1-NAFUTORATO) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2-NAFUTORATO) aluminum (III), Bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)(ortho-phenylphenolate) aluminum (III) and bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)(para-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)(meta-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)(3,5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)(3,5-di-tert-butyl

phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-4-ethyl-8-quinolinolato)(****- crezolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolato)(para-phenylphenolate) aluminum (III), There are bis(2-methyl-5-cyano 8-quinolinolato)(alt. crezolate) aluminum (III), bis(2-methyl-6-trifluoromethyl 8-quinolinolato)(2-NAFUTORATO) aluminum (III), etc.

[0112]in addition, bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III) -mu-oxo bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III). bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)aluminum (III) -mu-oxo bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)aluminum (III). bis(4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III) -mu-oxo bis(4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III). bis(2-methyl-4-methoxy quinolinolato)aluminum (III) -mu-oxo bis(2-methyl-4-methoxy quinolinolato)aluminum (III). bis(5-cyano 2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III) -mu-oxo bis(5-cyano 2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III). bis(2-methyl-5-trifluoromethyl 8-quinolinolato)aluminum (III) -- it may be -mu-oxo bis(2-methyl-5-trifluoromethyl 8-quinolinolato)aluminum (III) etc.

[0113]As other host substances, a phenyl anthracene derivative given in JP,8-12600,A, a tetra aryl ethene derivative given in JP,8-12969,A, etc. are preferred.

[0114]A luminous layer may serve as an electron transport layer, and, in such a case, it is preferred to use tris(8-quinolinolato) aluminum etc. What is necessary is just to vapor-deposit these fluorescence substances.

[0115]As for a luminous layer, it is also preferred to consider it as a mixed layer of at least one sort of hole pouring transportability compounds and at least one sort of electron injection transportability compounds if needed, and it is preferred to make a dopant contain in this mixed layer further. As for content of a compound in such a mixed layer, it is preferred to consider it as 0.01 to 20 volume % , and further 0.1 - 15 volume % .

[0116]In a mixed layer, since each career moves very sexually in inside of an advantageous substance since a hopping conduction path of a career is made, and reverse polar career pouring becomes difficult to take place, an organic compound becomes difficult to receive a damage and there is an advantage that an element life is extended. While being able to change the luminous wavelength characteristic which the mixed layer itself has by making such a mixed layer contain the above-mentioned dopant and being able to make a luminous wavelength shift to long wavelength, luminescence intensity can be raised and the stability of an element can also be raised.

[0117]What is necessary is just to choose respectively a hole pouring transportability compound and an electron injection transportability compound which are used for a mixed layer from the below-mentioned hole pouring transportability compound and an electron injection transportability compound.

[0118]As a compound of electron injection transportability, it is preferred to use a quinoline derivative, a metal complex which makes an eight quinolinol thru/or its derivative a ligand further, especially tris(8-quinolinolato) aluminum (Alq3). It is also preferred to use the above-mentioned phenyl anthracene derivative and a tetra aryl ethene derivative.

[0119]It is still more preferred to use an amine derivative which had strong fluorescence as a compound for hole pouring transporting beds, for example, a triphenyl diamine derivative,

and a styryl amine derivative and an amine derivative with an aromatic condensed ring.

[0120]Although the mixture ratio in this case is based on each carrier mobility and carrier concentration, Generally, a weight ratio of a hole pouring transportability compound / electron injection transportability compound is preferred to 1 / 99 - 99/1, and a pan, and it is preferred to make it 10 / 90 - 90/10, and become about 20 / 80 to 80/20 preferably especially.

[0121]Thickness of a mixed layer is more than thickness equivalent to one layer of molecular layers, and it is preferred that less than thickness of an organic compound layer carries out. It is preferred to specifically be referred to as 1-100 nm, and it is preferred to be especially referred to as 5-50 nm further 5-60 nm.

[0122]Although vapor codeposition evaporated from a different deposition source as a formation method of a mixed layer is preferred, when steam pressure (evaporating temperature) is comparable or very near, it can be made to be able to mix within the same vacuum evaporation board beforehand, and can also vapor-deposit. Although it is more desirable for compounds to mix a mixed layer uniformly, depending on the case, a compound may exist in island shape. Generally, a luminous layer forms a luminous layer in predetermined thickness by vapor-depositing an organic fluorescent substance, or making it distribute in a resin binder, and coating.

[0123]As a hole pouring transportability compound, for example JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, JP,5-234681,A, Various organic compounds indicated in JP,5-239455,A, JP,5-299174,A, JP,7-126225,A, JP,7-126226,A, JP,8-100172,A, and EP0650955A1 grade can be used. For example, a tetra aryl BENJISHIN compound (doria reel diamine thru/or triphenyldiamine : TPD), They are the third class of aromatic amine, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, an oxadiazole derivative that has an amino group, a polythiophene, etc. These compounds may use two or more sorts together, using only one sort. What is necessary is to use a different layer, and just to laminate or mix, when using two or more sorts together.

[0124]Quinoline derivatives, such as an organometallic complex to which an electron injection transportability compound makes a ligand eight quinolinols, such as tris(8-quinolinolato) aluminum (Alq3), or a derivative of those, An oxadiazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorene derivative, etc. can be used.

[0125]It is preferred to use a vacuum deposition method for formation of a luminous layer and a hole pouring transporting bed, and an electron injection transporting bed, since a homogeneous thin film can be formed. When a vacuum deposition method is used, a homogeneous thin film of 0.2 micrometer or less is obtained for an amorphous state or a crystal grain diameter. If a crystal grain diameter is over 0.2 micrometer, it will become uneven luminescence, driver voltage of an element must be made high, and injection efficiency of an electric charge will also fall remarkably.

[0126]As for an evaporation rate, although conditions in particular of vacuum deposition are

not limited, it is considered as a degree of vacuum below 10^{-4} Pa, and it is preferred to carry out in about 0.01-1 nm/[sec and]. It is preferred to form each class continuously in a vacuum. Since it can prevent an impurity sticking to an interface of each class if it forms continuously in a vacuum, a high characteristic is acquired. Driver voltage of an element can be made low or generating and growth of a dark spot can be controlled.

[0127] When using a vacuum deposition method for formation of these each class and making one layer contain two or more compounds, it is preferred to carry out temperature control of each boat into which a compound was put individually, and to carry out vapor codeposition.

[0128] In this invention, each organic layer may be formed by the applying method. By forming an organic layer by the applying method, an element can be formed more easily and improvement in productive efficiency and low-pricing of an element can be attained. Thickness distinguishes especially R and G which are about 30-100 nm thinly, and B each luminous layer with a 100-micrometer pitch to stripe shape about 100-micrometer width using a micro photogravure method etc., A substrate also uses the above-mentioned flexible barrier nature film, and it is a roll. In order to print by TURORU, a method of using precise coating accuracy control is preferred.

[0129] As a publicly known high polymer luminescent material for organic electroluminescence used for a luminous layer, For example, a poly thiophene derivative, a polyphenylene derivative, a polyphenylene vinylene derivative, Can mention high molecular compounds, such as the Polyful Oren derivative, etc., and more specifically Poly (2-decyloxy 1,4-phenylene) (DO-PPP), Poly[2,5-screw [2-(N,N,N-triethyl ammonium) ethoxy]-1,4-phenylene-alto 1,4-phenylene] dibromide (PPP-NEt₃⁺), The poly [2-(2'-ethylhexyloxy)-5-methoxy- 1, 4-phenylenevinylene] (MEH-PPV), Poly (5-methoxy-(2-pro PANOKI sisal FONIDO)-1,4-phenylenevinylene) (MPS-PPV), Poly [2,5-bis(hexyloxy 1,4-phenylene)-(1-cyanovinylene)] (CN-PPV), Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylene- (1-cyanovinylene)] (MEH-CN-PPV), poly (dioctylfluorene) (PDF), etc. are mentioned.

[0130] Or a poly (p-phenylene) precursor (Pre-PPP), a poly (p-phenylenevinylene) precursor (Pre-PPV), a poly (p-naphthalene vinylene) precursor (Pre-PNV), etc. can be used, for example as a precursor of a publicly known high polymer luminescent material for organic electroluminescence.

[0131] A publicly known low molecule luminescent material for organic electroluminescence, a publicly known polymer material (PC), for example, polycarbonate, polymethylmethacrylate (PMMA), polycarbazole (PVCz), etc. may be mixed and used.

[0132] An additive agent for viscosity control may be used if needed. When a luminous layer and a hole injection layer are especially formed by uniform thin film printing of 100 nm or less, It is necessary to dilute said luminescent polymer to low concentration extremely, and a small amount of thickeners and gelling agents which raise viscosity and an elastic modulus of a solution without affecting the luminescent characteristic of organic electroluminescence for flow prevention of a transfer pattern and a transfer nature

improvement to a substrate from a version may be used as an additive agent.

[0133]As a publicly known polymers charge transporting material, as an electron hole transportability material, A carbazole derivative, a triazole derivative, an oxazole derivative, an oxadiazole derivative, An imidazole derivative, a poly aryl alkane derivative, a pyrazoline derivative, A pyrazolone derivative, a phenylenediamine derivative, an arylamine derivative, An amino substitution chalcone derivative, a styryl anthracene derivative, a fluorenone derivative, A hydrazone derivative, a stilbene derivative, a silazane derivative, an aromatic tertiary-amine compound, A styryl amine compound, an aromatic dimethylidene system compound, a porphyrin system compound, A polysilane system compound, a poly (N-vinylcarbazole) derivative, an aniline system copolymer, Conductive polymer oligomer, such as thiophene oligomer and a polythiophene, A poly thiophene derivative, a polyphenylene derivative, a polyphenylene vinylene derivative, As high molecular compound isoelectronic transportability materials, such as the Polyful Oren derivative, high molecular compounds, such as a poly thiophene derivative, a polyphenylene derivative, a polyphenylene vinylene derivative, and the Polyful Oren derivative, etc. are mentioned.

[0134]As a solvent used when forming these polymer materials by the applying method, For example, ethylene glycol, propylene glycol, triethylene glycol, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol MOECHIRU ether, Triethylene glycol monomethyl ether, triethylene glycol MOECHIRU ether, Glycerin, N.N-dimethylformamide, N-methyl-2-pyrrolidone, cyclohexanone, 1-propanol, octane, nonane, Deccan, xylene, diethylbenzene, trimethyl benzene, nitrobenzene, etc. are mentioned.

[0135]As for the above-mentioned organic materials, it is preferred to dissolve so that each concentration may be 0.1 to 5% (mass percentage) to said coating solvent. About spreading, the applying methods using all solutions, such as a spin coat method, a spray coating method, a dip coating method, and the flexo photogravure method, can be used. For a ***** reason of said solvent, an element may be heated with a hot plate etc. after spreading. Temperature below Tg (glass transition temperature) of organic electroluminescence material is preferred, heating is a temperature which is usually about 50-80 **, and its desiccation under decompression or an inert atmosphere is preferred.

[0136]When based on the applying method, as for thickness per one layer of organic layers, 0.5-1000 nm is preferred, and it is 10-500 nm more preferably. When based on vacuum deposition, such as a vacuum deposition method, it is about 1-500 nm.

[0137]As for positive electrode (hole injection electrode) material, what can pour in a hole efficiently to a hole pouring layer etc. is preferred, and its substance which is 4.5 eV - 5.5 eV of work functions is preferred. Specifically, what made main composition either tin dope indium oxide (ITO), zinc dope indium oxide (IZO), indium oxide (In_2O_3), tin oxide (SnO_2) and a zinc oxide (ZnO) is preferred. These oxides may be somewhat deflected from the stoichiometric composition. The mixture ratio of SnO_2 to In_2O_3 has one to 20 mass %, and preferred further 5 - 12 mass %. The mixture ratio of ZnO to In_2O_3 in IZO is usually a 12 -

32 mass % grade.

[0138]A hole injection electrode may contain silicon oxide (SiO_2) in order to adjust a work function. About 0.5 to 10% of content of silicon oxide (SiO_2) is desirable at a mol ratio of SiO_2 to ITO. A work function of ITO increases by containing SiO_2 .

[0139]As for especially an electrode of a side which takes out light, it is preferred that a luminous wavelength zone and light transmittance [especially usually as opposed to each luminescent light 400-700 nm] are not less than 90% not less than 80 more% not less than 50%. If transmissivity becomes low too much, the luminescence from a luminous layer itself will decline and it will become difficult to get about luminosity required as a light emitting device.

[0140]Especially thickness of an electrode has the preferred range of 50-300 nm 50-500 nm. Although the maximum does not have restriction in particular, if not much thick, worries about decline in transmissivity, exfoliation, etc. will arise. When thickness is too thin, sufficient effect is not acquired but there is a problem also in respect of film strength at the time of manufacture, etc.

[0141]The following can be used for a cathode if needed as an electrode which has electron injection nature. For example, K, Li, Na, Mg, La, Ce, Ca, Sr, Ba, Sn, Two ingredients which contain them in order to raise metallic element simple substances, such as Zn and Zr, or stability, An alloy system of three ingredients, for example, Ag-Mg, (Ag:0.1 - 50at%), aluminum-Li (Li:0.01 - 14at%), In-Mg (Mg:50 - 80at%), aluminum-Ca (Ca:0.01 - 20at%), etc. are mentioned.

[0142]Monovalence ion (for example, Li, Na, K) of these alkaline metals, a divalent ion (for example, Pt, Zn) of alkaline-earth metals, and trivalence ion (for example, aluminum, In), Complexes (for example, an acetylacetone, acetic acid, oxalic acid, etc.) of oxygen and a comparatively stable complex may be made, it may dissolve in a solution, these may be applied, and the negative pole of a thin layer may be formed.

[0143]The thickness of a cathode thin film should just make electron injection thickness more than [which can be performed enough] fixed, and should just set it to 1 nm or more 0.5 nm or more especially preferably 0.1 nm or more. Although there is no restriction in particular in the upper limit, the thickness is just usually about 1-500 nm.

[0144]In order to prevent degradation of an organic layer of an element and an electrode, it is preferred to close an element with a sealing plate etc. In order to prevent permeation of humidity, an adhesive resin layer is used for a sealing plate, and it pastes up and seals a sealing plate. Inactive gas of sealing gas, such as Ar, helium, and N_2 , etc. are preferred. As for a moisture content of this sealing gas, it is especially more preferably preferred that it is 1 ppm or less 10 ppm or less 100 ppm or less. Although there is no lower limit in particular in this moisture content, it is usually about 0.1 ppm.

[0145]It is the same as that of material of a substrate preferably mentioned above as a material of a sealing plate. A sealing plate may adjust height using a spacer and may hold it

in desired height. As a material of a spacer, resin beads, silica beads, a glass bead, glass fiber, etc. are mentioned, and especially a glass bead etc. are preferred.

[0146]When a crevice is formed in a sealing plate, as a desirable size of a spacer, said range may be sufficient, but the range of 2-8 micrometers is especially preferred.

[0147]the inside -- a drier -- it is good to enclose CaH_2 preferably.

[0148]Stable adhesive strength can be maintained as adhesives, especially if airtightness is good, it is not limited, but it is preferred to use cation hardening type ultraviolet curing type epoxy resin adhesive.

[0149]a [inorganic EL element] -- a light emitting element structure object -- carrying out -- it may be inorganic EL structure. An inorganic EL element usually has the structure which has arranged an inorganic luminous layer to inter-electrode [of a couple]. An insulating layer and a dielectric layer may be arranged between a luminous layer and an electrode as occasion demands.

[0150]As a material used for a luminous layer of inorganic EL (electroluminescence) element, As a material which obtains red light, ZnS , Mn/CdSSe , etc. as a material which obtains green emission, ZnS:TbOF , ZnS:Tb , etc. can mention SrS:Ce , $n(\text{SrS:Ce/ZnS})$, $\text{GaCa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$, etc. as a material for obtaining blue light. SrS:Ce/ZnS:Mn etc. are known as what obtains white light.

[0151]Usually, an EL material thin film adds a luminescence center to a parent material. a luminescence center -- the existing transition metal and rare earth -- the existing quantity -- what is necessary is just to add For example, rare earth, such as Ce and Eu, Cr, Fe, Co, nickel, Cu, Bi, Ag, etc. are added in a raw material in a form of metal or a sulfide. Since additions differ with a raw material and a thin film formed, they adjust a presentation of a raw material so that a thin film may serve as the existing addition.

[0152]What is necessary is just to use existing methods, such as vacuum deposition, a sputtering technique, a CVD method, a sol gel process, and the printing calcinating method, as a method of forming an EL material thin film with such materials.

[0153]Especially as thickness of a luminous layer, although not restricted, if too thick, driver voltage will go up, and if too thin, luminous efficiency will fall. Although based also on a fluorescent material, specifically, 100-1000 nm is about 150-700 nm especially preferably.

[0154]In order to obtain a high-intensity sulfide thin phosphor film, it is preferred to form a sulfide fluorescent substance of a presentation which it is going to form at a high temperature of not less than 600 **, or to anneal it at a high temperature of not less than 600 ** if needed. In order to obtain a high-intensity green phosphor especially, a high temperature process is effective.

[0155]Although a substrate in particular of an inorganic EL element is not limited, what can bear the above-mentioned heat treatment temperature is preferred.

[0156]Preferably, especially as a not less than 800 ** substrate, it has insulation, and without polluting an electrode layer etc. which are formed on it, not less than 700 ** of heat-

resistant temperature thru/or the melting points which can bear the above-mentioned temperature will not be limited, especially if predetermined intensity is maintainable. [not less than 600 °C of] Specifically Alumina ($\text{aluminum}_2\text{O}_3$), forsterite (2MgO-SiO_2), Ceramic substrates, such as a steatite (MgO-SiO_2), mullite ($3\text{aluminum}_2\text{O}_3$ and 2SiO_2), beryllia (BeO), aluminium nitride (AlN), silicon nitride (SiN), and carbonization silicon (SiC+BeO), can be mentioned. Each of such heat-resistant temperature is not less than 1000 °C. An alumina substrate is preferred also especially in these, and when thermal conductivity is required, beryllia, aluminium nitride, carbonization silicon, etc. are preferred.

[0157]In addition, quartz, heat resisting glass, a thermal oxidation silicon wafer, etc. can also be used.

[0158]As for an electrode layer and an electrode layer which is formed in the substrate side at least and exposed under an elevated temperature of heat treatment with a luminous layer, what has silicon as the main ingredients is preferred. This Si-electrode layer may be polycrystalline silicon (p-Si), or may be amorphous (alpha-Si), and may be single crystal silicon by necessity.

[0159]In addition to silicon of the main ingredients, an electrode layer dopes an impurity in order to secure conductivity. As an impurity, the dopant used can secure predetermined conductivity and the usual dopant which should just be used for a silicon semiconductor can be used for it. B, P, As, Sb, aluminum, etc. are mentioned and, specifically, B, P, As, Sb, and aluminum are especially preferred also in these. As concentration of a dopant, about 0.001-5at% is preferred.

[0160]Into silicon which is the main ingredients, the above-mentioned impurity is doped, conductivity is given, and an electrode layer functions as an electrode. In order to give an electric field efficiently to a luminous layer as resistivity with a preferred electrode layer, 1 or less ohm-cm is 0.003 - 0.1 ohm-cm especially preferably. As thickness of an electrode layer, 50-2000 nm is about 100-1000 nm especially preferably.

[0161]The gaseous phase depositing method can be used for formation of an electrode layer. When using a monocrystal substrate, it can form with a publicly known technique and an already formed substrate may be purchased. As a gaseous phase depositing method, the physical gaseous phase depositing methods, such as a sputtering technique and vacuum deposition, and modified chemical vapor deposition, such as a CVD method, can be mentioned. Modified chemical vapor deposition, such as a CVD method, is preferred also in these.

[0162]In order to form a Si layer with a CVD method, first, as material gas, Silane (SiH_4), a silicon chloride, etc. are used as a silicon source, and other elements and when you make the above-mentioned dopant specifically contain, let the chloride, a hydride, an organic matter, etc. be sources into silicon as occasion demands.

[0163]As a silicon source, silicon chlorides, such as silicon fluoride, such as SiF_4 , and

SiCl_4 , Silang, such as SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , and SiCl_4 , can be mentioned.

[0164]As a dopant, especially if B, P, As, Sb, and aluminum element can be added, are not limited, but. For example, diboranes, such as phosphoric acid compounds, such as phosphoretted hydrogen, such as arsines, such as AsH_3 , and PH_3 , and POCl_3 , and B_2H_6 , aluminum(CH_3)₃, $\text{B}(\text{CH}_3)$ ₃, etc. can be mentioned preferably. These reactive gas may be used independently, and two or more sorts may be mixed and it may be used. The mixture ratio in a case of two or more sorts being mixed and using reactive gas is arbitrary.

[0165]What is necessary is just to use H_2 , helium, Ar, etc. as carrier gas. What is necessary is just to be about 500-1000 °C as reaction temperature.

[0166]As chemical vapor deposition, it is good by plasma CVD, the ordinary pressure CVD, etc. besides the usual vacuum CVD method. What is necessary is for resistance of a thin film silicon layer, etc. just to adjust the mixture ratio of carrier gas and source, a flow, etc. to optimal thing.

[0167]A silicon layer can be formed also by EB vacuum deposition and RF sputtering technique as a physical gaseous phase depositing method besides the above-mentioned CVD method.

[0168]Metal electrodes usually used, such as platinum, tantalum, nickel, chromium, and titanium, may be used in addition to the above.

[0169]As for other electrode layers, it is preferred that it is a transparent substrate which has translucency in a predetermined luminous wavelength region in order to take out luminescent light. In this case, especially a thing for which transparent electrodes, such as ZnO and ITO, are used is preferred. Although ITO usually contains In_2O_3 and SnO with stoichiometric composition, some amounts of O may be deflected after this.

[0170]A thin film EL element has an insulating layer between the above-mentioned electrode layer and a fluorescent thin film (luminous layer). This insulating layer is good to make it preferably formed with an oxide of the above-mentioned electrode material structure material. What is necessary is just to introduce gas containing oxygen, such as O_2 gas, as a method of forming an oxide of electrode configuration material, when forming the above-mentioned electrode. Thus, when forming an electrode material, membranes can be continuously formed from an electrode only by introducing gas containing oxygen, and a manufacturing process can be simplified.

[0171]A thermal oxidation method used by a semiconductor manufacturing process may be used. Which technique of a dry cleaning O_2 oxidation style, a wet O_2 oxidation style, and a steam oxidation style may be used for a thermal oxidation method. When using a dry cleaning O_2 oxidation style, H_2 , HCl , Cl_2 , C_2HCl_3 , etc. may be mixed into oxygen as occasion demands.

[0172]As thickness of an insulating layer using such an electrode configuration material, 20-500 nm is about 50-300 nm especially preferably.

[0173]An insulating layer may differ from an oxide of electrode configuration material. An insulating layer by the side of other electrodes (formed up from a luminous layer) by which the above-mentioned heat treatment in particular is not carried out is formed separately from an electrode formation process. Especially as resistivity of an insulating layer in this case, more than 10^8 omega-cm is 10^{10} - 10^{18} omega-cm grade. It is epsilon= 3 to about 1000 preferably [it is preferred that it is a substance which has a comparatively high dielectric constant, and] as the dielectric constant epsilon.

[0174]As a component in a case of forming an insulating layer separately from an electrode, For example, silicon oxide (SiO_2), silicon nitride (SiN), Tantalum oxide (Ta_2O_5), strontium titanate (SrTiO_3), Yttrium oxide (Y_2O_3), barium titanate (BaTiO_3), Lead titanate (PbTiO_3), zirconia (Zr_2O_3), a silicon oxynitride (SiON), alumina ($\text{aluminum}_2\text{O}_3$), lead niobate (PbNbO_3), etc. can be mentioned. In order to secure a light transmittance state, it is good also as a transparent ceramic layer containing SiO_2 , BaO , B_2O_3 , $\text{aluminum}_2\text{O}_3$, CaO , etc. As a method of forming an insulating layer with such materials, it is the same as that of the above-mentioned electrode. As thickness of an insulating layer in this case, 50-1000 nm is about 100-500 nm especially preferably.

[0175]After forming an insulating layer of electrode configuration material as occasion demands, an insulating layer may be doubly formed using material of further others.

[0176]

[Example]Next, an example is shown with a comparative example and this invention is explained more concretely.

[0177][Example 1-1] As shown in drawing 1, the polyether sulphone resin sheet (the Sumitomo Bakelite Co., Ltd. make, FS-5300) which has the transparency of not less than 90% of total light transmittance by 200-micrometer-thick colorlessness, and has Tg:230 ** heat resistance was used as the substrate 1. It is a polysilazane partial methyl denaturation object about both sides of this substrate 1. the dibutyl ether (DBE) 20 mass % solution (L710 and the TONEN CORP. make.) of [the hydrogen 10at% substitution article in a structure] Supplying the air (humidification air) which carried out bubbling in pure water to the clean oven kept at 200 **, after carrying out the double-sided coat of the Pd catalyst content article, heating it and drying it with a dip coating method. It heated in oven for 2 hours, steam oxidation was performed, then, heat-treatment was performed at 230 ** among atmospheric air for 1 hour, and the flexible transparent substrate which has a silica layer which contains a very small methyl group with a precise thickness of about 1.2 micrometers to both sides of a substrate was obtained.

[0178]Next, as a blue transmission layer, a green transmission layer, and a red transmission layer on this substrate with the light filter by the Fuji hunt company. As for light

with a wavelength of not less than 560 nm and light with a wavelength of 480 nm or less, and blue, in green, cut light carried out pattern formation of the filter layer 2 using what is light with a wavelength of 580 nm or less, as for light with a wavelength of not less than 490 nm and red.

[0179]Next, the coating liquid of the same xylene solution (concentration 20wt% : the TONEN CORP. make L710, tens of A Pd catalyst content article) of perhydropolysilazane (Mn=1000) as the above, Said light filter on the substrate by which pattern formation was carried out by the coating machine for thin layers of photogravure a spin coater, a die coater, a flexo coating machine, or a coating machine etc. by the thickness of the last silica membrane. It applied in the spin coater, and like the time of the above-mentioned substrate after hot air drying, underwater bubbling air was supplied and heated steam oxidation was carried out at 200 °C in clean oven for 30 minute - 1 hour so that a thickness of about 0.5 micrometer might be obtained. Next, 1-hour heating oxidation and drying of 230 °C of this substrate were done with the hot plate. Since the Pd catalyst was contained in that case, perhydropolysilazane was converted into silica membrane by this heating and steam oxidation, it heated at 230 °C continuously as it is, moisture was removed thoroughly, and the silica membrane of the 1.2-micrometer thickness which is the barrier layer 3 which has precise silica membrane was formed.

[0180]Ashing was carried out for 10 minutes by oxygen plasma (a 2-kW output, the substrate temperature of 200 °C). The surface of the barrier layer which serves as the overcoat of a light filter was further defecated by this processing, and formed the flatter and perfect a-SiO₂ passivation layer 3 by it.

[0181]Next, membranes were formed and the ITO transparent electrode (hole injection electrode) was patterned so that the pixel (per [stroke matter] 100x100 micrometers) of 64 dots x seven lines might be constituted from 85 nm of thickness. And the substrate with which the patterned hole injection electrode was formed was cleaned ultrasonically using neutral detergent, acetone, and ethanol, and it pulled up out of boiling ethanol, and dried. Then, UV/O₃ washing was performed.

[0182]Subsequently, the substrate was moved to the membrane formation room, it fixed to the substrate holder of a vacuum evaporator, and the inside of a tub was decompressed below to 1x10⁻⁴ Pa. And what doped rubrene for poly (thiophene 2,5-diyl) at a rate of 1 mass % to TPD as a hole transporting bed and yellow light layer at a thickness of 10 nm was formed to 5-nm thickness by vapor codeposition as a hole pouring layer. The concentration of rubrene has a preferred 0.1 - 10 mass % grade, by this concentration, is efficient and emits light. What is necessary is just to determine concentration from the color balance of the luminescent color, and it is influenced with the light intensity and the wavelength spectrum of a blue light layer which form membranes after this. Furthermore, 4' bis[-] [(1,2,2-triphenyl) ethenyl] biphenyl was ****(ed) also as a blue light layer, and Alq3 was ****(ed) 10 nm as 50 nm and an electron transport layer.

[0183]Subsequently, AlLi (Li:7at%) was vapor-deposited in thickness of 1 nm, the Al electrode layer was formed in thickness of 200 nm, and the organic electroluminescence element assembly 4 was formed. What mixed and fixed the drier (CaH_2) in silicone rubber before closing as an organic electroluminescence display is enclosed (not shown), It closed with the film 5 which finally carried out the coat of EVA to the 100-micrometer-thick PCTFE film (what does not use UV absorbent for ETFE used in Example 2), and the organic electroluminescence display was obtained. This PCTFE film is superior to ETFE in respect of water absorption and moisture vapor transmission.

[0184]It has the transparency of not less than 90% of total light transmittance by 200-micrometer-thick colorlessness as a comparison sample, the polyether-sulfone-resin (PES) sheet (the Sumitomo Bakelite Co., Ltd. make.) which has Tg:230 ** heat resistance A light filter is directly provided on it by using FS-5300 as a substrate, The organic resin overcoat material which includes an acrylic resin, a reactant acrylic monomer, a photosensitizer, and a polymerization catalyst on it is applied to a thickness of 5 micrometers, The sample (sample #A) which carries out UV curing by amount of UV exposure 400 mJ/cm^2 , heats and heat-hardens at 150 more **, forms the flattening layer by an overcoat layer, and does not form a barrier layer was produced.

[0185]Thus, when impressing direct current voltage to each produced organic electroluminescence color display and carrying out a continuation drive by the constant current density of 50 mA/cm^2 , comparison sample #A is 50 or less hours to the luminosity half line of the invention sample having been 400 hours or more. As for the very small dark spot to which it was accepted whether it is very small, with this invention sample, even if 400 hours or more passed, growth of the dark spot was not accepted. On the other hand, in comparison sample #A, many dark spots which grew up into not less than about 100 micrometers in diameter greatly within [in 50 hours] were observed.

[0186]From this result, equivalent to the display which had established the overcoat layer and the barrier layer conventionally or by establishing the barrier layer of this invention shows having a life beyond it. Also when a color filter layer and a fluorescence conversion filter layer were used together, the result of the abbreviated EQC was obtained.

[0187]The obtained organic electroluminescence display is lightweight compared with the thing using conventional glass substrates and seal glass boards including a comparison sample, and damage that a panel broke also to a shock was not produced. Thereby, it turned out especially that it is effective as a display for portable devices.

[0188][Example 1-2] After washing the 7059 glass substrates by Corning, Inc. as a substrate, it was immersed in the 0.3% solution of KBM603 by a Shin-etsu silicone company, it rinsed, silane coupling processing was performed, and 220 ** and 1-hour baking treatment were performed.

[0189]Subsequently, the Fuji Photo Film Co., Ltd. make and a red tolan sir film were laminated in the substrate by a part for 1.4-m/in 130 **, lamination pressure 2MPa, and

lamination speed. Then, it exfoliated and the base film of the tolan sir film was masked with the mask for red, and one-shot exposure was carried out so that it might become predetermined addition light volume ($50 - 100 \text{ mj/cm}^2$) using an ultrahigh pressure mercury lamp.

[0190]Next, form a red picture element in the process using a predetermined developing solution and developing material, and with the above-mentioned ultrahigh pressure mercury lamp with the light exposure of 500 mj/cm^2 . From both sides of a glass substrate rear face and a pixel forming face, post-exposure was carried out, 220 ** of this glass substrate was further baked for 120 minutes, and the light filter of the red picture element was produced.

[0191]Using the green tolan sir film and the blue tolan sir film, the same work as the above was done and red and the green and blue filter for high definition full color were produced.

A black tolan sir film is made into RAMINE on the above-mentioned R, G, and B light filter as occasion demands, Addition light volume is made into $50 - 100 \text{ mj/cm}^2$ using an ultrahigh pressure mercury lamp (a wavelength cut-off filter is used and it is 365 nm), If it exposes from the glass substrate side of the rear face of the above-mentioned R, G, and B light filter, it becomes a mask, and rear-face exposure is carried out and the pixel of RGB may form a black matrix by the same operation as the above-mentioned filter.

[0192]Next, it is a polysilazane partial methyl denaturation object on the filter of this substrate. Apply [hydrogen substitutional rate 10at% in a structure] of xylene 30 mass % solution (Pd catalyst content article) like Example 1 using a spin coater, and steam oxidation and baking powder are performed, It has the high light transmittance of 0.4-micrometer thickness, and heat resistance, and the silica membrane containing a small amount of very flat and precise methyl groups was obtained.

[0193]Furthermore, it does not have a methyl group on this silica membrane. $[-(\text{SiH}_2-\text{NH})_m-]$ A polysilazane 20wt% xylene solution is applied in a spin coater, steam oxidation and baking powder are performed on the same conditions as the above, it has the high light transmittance of 0.4-micrometer thickness, and heat resistance, and very flat and precise silica membrane was obtained.

[0194]Next, like Example 1-1, oxygen plasma ashing, the hole pouring layer, and another luminous layer and composition layer were laminated by the dry process, and the organic EL device was obtained.

[0195]Here, although the silica membrane obtained from the polysilazane which does not contain a methyl group is very precise as amorphous inorganic matter silica membrane and it is the best as a steam, oxygen gas, and a barrier film, a crack may be generated when thickness amounts to 0.6 micrometer. On the other hand, the partial methylation polysilazane denaturation pair is very effective in order to obtain the EL element which a crack did not occur [EL element] even if thickness exceeded 1.0 micrometer, but carried out flattening of the full color filter surface of a ground, and was excellent. That is, it is effective in maintaining smooth nature (it is less than Rmax 20nm by the concavo-convex

measurement by AFM). For this reason, it was effective in the "dark spot" of the organic electroluminescence display which holds the flat homogeneity at the time of forming a very thin organic electroluminescence luminous layer, an ITO transparent electrode thin film, etc. which are formed in the upper part by a vacuum process, and originates in local unevenness, and "irregular color of screen" prevention.

[0196]Inorganic amorphous silica membrane is extremely excellent as a gas passivation film.

The elevated-temperature maintenance test of the accelerated-aging deterioration evaluation of an organic electroluminescence display also suppressed generating of above-mentioned "dark spot", and growth of the very small dark spot, and was effective in the phytamin child by generating of "the irregular color of a screen", and a degradation test.

[0197][Example 1-3] As shown in drawing 2, the alumina substrate was used as the substrate 11. On this substrate 11, Al electrode 12 was formed by 200 nm of thickness by RF sputtering technique. Next, the target which contains $\text{SiO}_2:\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{aluminum}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ with the mass ratio 45:30:12:1, respectively is used, On supplied power 1.5kw, O_2 2%, and 0.4-Pa conditions, membranes were formed to 100 nm of thickness, and at 220 **, it annealed for 4 hours, and crystallized at RF sputtering technique, and the lower insulating layer 13 by a glass ceramic film was formed.

[0198]It annealed for 10 minutes in 600 ** and the vacuum which were 200 ** in substrate temperature and besides formed 600 nm of ZnS:Mn thin phosphor films (luminous layer) 14 with EB vacuum deposition. Next, substrate temperature shall be 550 ** and ZnS and SrS are mixed to 1:3 by a mole ratio, Furthermore, Ce:0.2 mol% addition of Ce_2S_3 was done to SrS, and the SrS:Ce thin phosphor film 14 of 600 nm of thickness was formed by RF magnetron sputtering method with Ar gas using the target which mixed ZnS 33.3% to this parent material presentation.

[0199]Next, 100 nm of upper part insulating layers 15 by a glass ceramic film were formed on the SrS:Ce thin phosphor film 14 like the above.

[0200]Using the ITO oxide target, with the substrate temperature of 250 **, the ITO transparent electrode 16 of 200 nm of thickness was formed in the predetermined pattern, and EL element assembly was formed with RF magnetron sputtering method.

[0201]It is molecular, the xylene dried enough is used, and it is a precision die coater about a 20wt% polysilazane solution. It applied by [HIRANO Theque Sheet company make and a CAP coating machine], and all over the vacuum furnace which was prebaked after desiccation with the hot plate at 100 **, and was maintained at the degree of vacuum of 0.001 Pa under N_2 atmosphere, it calcinated for 30 minutes and 900 ** of SiN_x insulating layers 17 were formed.

[0202]Subsequently, since the thickness of the above-mentioned SiN_x insulating layer is

200 nm and a thin film, it is a polysilazane partial methylation denaturation object. The xylene 30 mass % solution (Pd catalyst content article) of [the hydrogen 10at% substitution article in a structure] was applied like Example 1 using the die coater, and the silica layer 17 which carries out bake at 350 ** for 1 hour (only heating has no humidification), and contains the very small methyl group of 2.5 micrometers of thickness was formed after prebaking.

[0203]Subsequently, like Example 1-2, the Fuji Photo Film Co., Ltd. make, R, G, and B tolan sir film were stuck and exposed on the glass sealing plate (Corning, Inc. make 7059 substrates) 20, it baked further, and the light filter 19 was produced.

[0204]The T-die extrusion-molding film (100-micrometer thickness) 18 of low melting point thermoplastic fluoro-resin die NION (made by Sumitomo 3 M company) THV-400 The light filter 19 of a sealing plate, It inserted between the silica layers 17 containing the methyl group of the above-mentioned EL element assembly, and the full color inorganic EL element as carried out 1 time processing and shown in drawing 2 150 ** with a vacuum laminating machine was obtained.

[0205]Predetermined luminescence was obtained with sufficient reappearance by pulling out an electrode from an Al electrode and an ITO transparent electrode, and impressing a 1-kHz sine wave AC electric field in [the acquired structure to] a vacuum, using a probe electrode.

[0206][Example 2-1] On the 7059 glass substrates by Corning, Inc., as a blue transmission layer, a green transmission layer, and a red transmission layer with the light filter by the Fuji hunt company. As for light with a wavelength of not less than 490 nm and red, in green, cut light carried out pattern formation of light with a wavelength of not less than 560 nm and light with a wavelength of 480 nm or less, and the blue using what is light with a wavelength of 580 nm or less.

[0207]Next, the coating liquid of the xylene solution (concentration 20wt% : the TONEN CORP. make L110, tens of A Pd catalyst content article) of perhydropolysilazane (Mn=1000), By the coating machine for thin layers of photogravure a spin coater, a die coater, a flexo coating machine, or a coating machine etc., said light filter applied to a thickness of 1.5 micrometers by wet thickness on the substrate by which pattern formation was carried out, and annealed at 180 ** after hot air drying for 30 minutes - 1 hour. Next, heated steam oxidation of this substrate was continuously carried out under 90 **80%RH atmosphere conditions for 3 hours. Since the Pd catalyst was contained in that case, perhydropolysilazane was converted into silica membrane by this heating and steam oxidation, it heated at 110 ** continuously as it is, and the silica membrane of the 1.0-micrometer thickness which is a barrier layer which removes moisture thoroughly and has silica membrane was formed.

[0208]Ashing was carried out for 10 minutes by oxygen plasma (a 2-kW output, the substrate temperature of 200 **). The surface of the barrier layer which serves as the overcoat of a light filter was further defecated by this processing, and formed the flatter and

perfect a-SiO₂ passivation layer by it.

[0209]Next, membranes were formed and the ITO transparent electrode (hole injection electrode) was patterned so that the pixel (per [stroke matter] 100x100 micrometers) of 64 dots x seven lines might be constituted from 85 nm of thickness. And the substrate with which the patterned hole injection electrode was formed was cleaned ultrasonically using neutral detergent, acetone, and ethanol, and it pulled up out of boiling ethanol, and dried. Then, UV/O₃ washing was performed.

[0210]Subsequently, the substrate was moved to the membrane formation room, it fixed to the substrate holder of a vacuum evaporator, and the inside of a tub was decompressed below to 1×10^{-4} Pa. And what doped rubrene for poly (thiophene 2,5-diyl) at 1wt% of a rate to TPD as a hole transporting bed and yellow light layer at a thickness of 10 nm was formed to 5-nm thickness by vapor codeposition as a hole pouring layer. As for the concentration of rubrene, about 0.1-10wt% is preferred, and by this concentration, it is efficient and emits light. What is necessary is just to determine concentration from the color balance of the luminescent color, and it is influenced with the light intensity and the wavelength spectrum of a blue light layer which form membranes after this. Furthermore, 4' bis[-] [(1,2,2-triphenyl) ethenyl] biphenyl was ****(ed) also as a blue light layer, and Alq3 was ****(ed) 10 nm as 50 nm and an electron transport layer.

[0211]Subsequently, ALi (Li:7at%) was vapor-deposited in thickness of 1 nm, and the Al electrode layer was formed in thickness of 200 nm. Glass closure was carried out at the last and the organic electroluminescence display was obtained.

[0212]The sample (sample #A) which applies an acrylic resin to a thickness of 5 micrometers, heats and heat-hardens at 150 **, forms an overcoat layer, and does not form a barrier layer on a light filter as a comparison sample was produced.

[0213]Thus, when impressing direct current voltage to each produced organic electroluminescence color display and carrying out a continuation drive by the constant current density of 50 mA/cm², comparison sample #A is 50 or less hours to the luminosity half line of the invention sample having been 500 hours or more. From this result, equivalent to the display which had established the overcoat layer and the barrier layer conventionally or by establishing the barrier layer of this invention shows having a life beyond it. Also when a color filter layer and a fluorescence conversion filter layer were used together, the result of the abbreviated EQC was obtained.

[0214][Example 2-2] Pattern formation of the color filter layer was carried out on the glass substrate like Example 2-1.

[0215]Next, the coating liquid of the xylene solution (concentration 20wt% : made by TONEN CORP.) of the organic polysilazane which replaced hydrogen of NH₂ group of perhydropolysilazane (#L110) used in Example 2-1 by CH₃, By the spin coater, said light filter applied to a thickness of 1.5 micrometers by wet thickness on the substrate by which

pattern formation was carried out, and annealed at 180 °C after hot air drying for 30 minutes.

[0216]Next, a peroxysilazane (D820:TONEN [CORP.] make: trimethylamine 5wt% is added as molecular weight Mn=700 and a catalyst) like Example 2-1 by a spin coater. It applied to a thickness of 1.5 micrometers by wet thickness, and annealed at 180 °C after hot air drying for 30 minutes.

[0217]Subsequently, heated steam oxidation of this substrate was continuously carried out under 90 °C/80%RH atmosphere conditions for 3 hours, and it converted into silica membrane, and heated at 110 °C continuously as it is, and the silica membrane of the 0.8-micrometer thickness which is the 2nd barrier layer that removes moisture thoroughly and has silica membrane was formed.

[0218]Ashing was carried out for 10 minutes by oxygen plasma (a 2-kW output, the substrate temperature of 200 °C). The surface of the barrier layer which serves as the overcoat of a light filter was further defecated by this processing, and formed the flatter and perfect a-SiO₂ passivation layer by it.

[0219]Since the organicity / inorganic (SiO₂) hybrid barrier layer of the methyl group content which the passivation film of the acquired two-layer structure becomes from organic polysilazane of the 1st layer intervene, The "compatibility" on the surface of a light filter patterned from the passivation film of Example 2-1 and "adhesion" acted as Kougami further.

[0220]However, when a passivation film is constituted only from the 1st above-mentioned layer, in humidification chemical resistance accelerated aging. The barrier layer was invaded by the release material (an organic strong base / NMP solvent use) from which the residue of the positive resist used when forming a light filter is removed, and it was checked that the 2nd layer that consists of precise SiO₂ is functioning very effectively.

[0221]Contain the photopolymerization initiator illustrated as an organic-inorganic matter hybrid resin layer (1) instead of the 1st barrier layer of this example, and Perhydropolysilazane, Also when the transparency hardened material which consists of a mixture of UV cross-linking acrylate derivative, and the film similarly illustrated by (2) and (3) were used, humidification chemical resistance accelerated aging showed the tendency invaded by the heating release material. This showed that the 2nd precise SiO₂ layer of this example was indispensable, when using for an EL element, and intercepting the moisture to an organic layer or an electrode, O₂ gas, the other outgas from a light filter, etc.

[0222]Next, like Example 2-1, the ITO transparent electrode was patterned and the hole pouring layer, the hole transporting bed, electron injection transportation and a luminous layer, and the ALi / Al electrode layer were formed. Glass closure was carried out at the last and the organic electroluminescence display (sample 2) was obtained.

[0223]Thus, when impressing direct current voltage to each produced organic

electroluminescence color display and carrying out the continuation drive by the constant current density of 50 mA/cm^2 , luminosity half line was 500 hours or more. From this result, equivalent to the display which had established the overcoat layer and the barrier layer conventionally or by establishing the barrier layer of this invention shows having a life beyond it.

[0224][Example 2-3] 200 ** of 7059 glass substrates by Corning, Inc. baked for 2 hours were beforehand inserted in the high frequency ion plating system equipped with a mask alignment system. Then, after impressing RF power 200W to the coil in ion plating, generating argon plasma and ion bombardment's washing a substrate face, substrate temperature was lowered even to 50 **.

[0225]Next, paid the organic color pigment to the graphite cell, the organic color was made to sublime under the vacuum about $1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ (10^{-4} Torr), and the color filter film was formed. When the organic color which sublimated the inside of plasma passed at this time, probably because it collided with plasma gas and the organic color surface was activated, when the interaction of a substrate/organic colors worked compared with the vacuum evaporation film by simple resistance heating, good films including adhesion with a substrate, surface smoothness, etc. were obtained.

[0226]The organic color of the red R and the blue B which were used, and the green G, The following were used as an organic color with which it is satisfied of "rough ***** of the surface evenness by the crystal growth after forming membranes to a glass substrate", "the color tone performance as a light filter", and "the heat resistance (not less than about 250 **) to substrate heating" and which is easy to vapor-deposit. Heat resistance is against the thermal annealing performed in order to mainly attain crystalline improvement in the ITO transparent electrode film formed on a filter layer, and low resistance-ization.

[0227]R: Diketo pyrrolo pyrrole red G:tetramethoxy vanadyl phthalocyanine B : the filter layer of the monochrome roux Cu-phthalocyanine R, G, and B was patterned with nickel metal mask, respectively.

[0228]Thus, the obtained light filter is a 0.3-0.7-micrometer thin film, its thickness change is also flat few, and sufficient chromaticity was shown, and the outstanding light filter which has high light transmittance was obtained.

[0229]Next, the coating liquid of the xylene solution (TONEN CORP. make L110) of perhydropolysilazane is diluted with dibutyl ether like Example 2-1, Overcoat was carried out with HIRANO Techno seed make and a thin film coating device (CAP coating machine), it humidified and heated on the same conditions as Example 2-1, and the a-SiO₂ layer of 1.5-micrometer thickness was formed on the filter layer.

[0230]Ashing was carried out by oxygen plasma like Example 2-1, and the SiO two-layer surface was made into the more perfect a-SiO₂ passivation layer. Thickness change was also as flat as less than [Ra30nm].

[0231]Next, like Example 2-1, the ITO transparent electrode was patterned and a hole

pouring layer, a hole transporting bed and a luminous layer, a luminous layer, electron injection transportation, and AlLi / Al electrode layer were formed. Glass closure was carried out at the last and the organic electroluminescence display (sample 3) was obtained.

[0232] Thus, when impressing direct current voltage to each produced organic electroluminescence color display and carrying out the continuation drive by the constant current density of 50 mA/cm^2 , luminosity half line was 500 hours or more. From this result, equivalent to the display which had established the overcoat layer and the barrier layer conventionally or by establishing the barrier layer of this invention shows having a life beyond it. Also when a color filter layer and a fluorescence conversion filter layer were used together, the result of the abbreviated EQC was obtained.

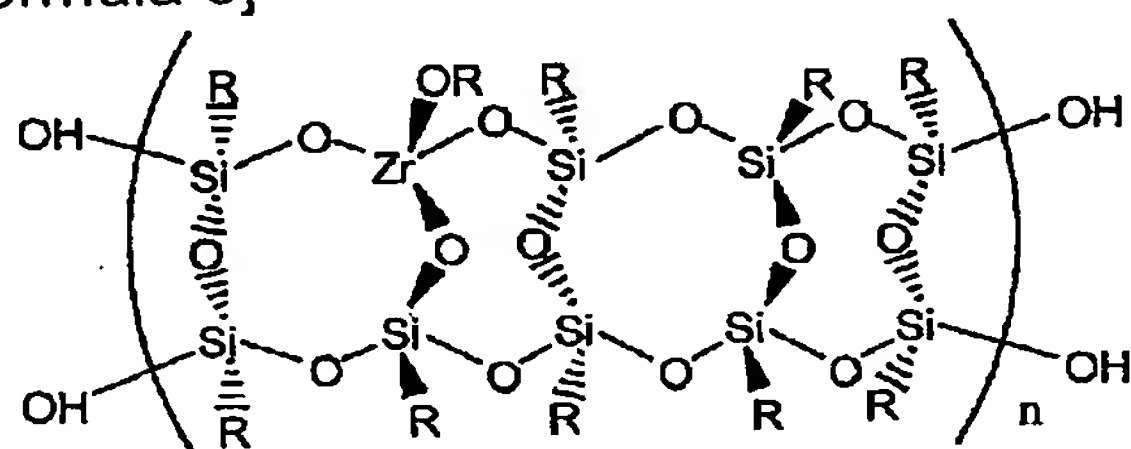
[0233][Example 2-4] The polyarylate resin casting film (the Unitika, Ltd. make, MF-2000) which replaces with the glass substrate used in Example 2-1, has the transparency of not less than 90% of total light transmittance by colorlessness, and has Tg:288 ** heat resistance was used.

[0234] 200 ** and baking powder of 1 hour were performed, outgas ingredients, such as a low molecular weight constituent in a film and moisture, were removed, and pattern formation of the color filter layer was carried out like Example 1.

[0235] Next, 2.5 micrometers of zirconia chemical modification poly silsesquioxane polymer (made in Catalyst Chemical Industry, ZRSTM) which has the following structure was applied to the 1st layer as an overcoat layer of a color filter layer, and 240 ** heat-hardened for 30 minutes.

[0236]

[Formula 6]



[0237] Subsequently, dilute the coating liquid of the xylene solution (TONEN CORP. make L110) of perhydropolysilazane with dibutyl ether like Example 2-1 as the 2nd layer, and by a spin coater. It applied to a thickness of 1.5 micrometers by wet thickness on the 1st layer, and annealed for 30 minutes at 180 ** after hot air drying. Next, heated steam oxidation of this substrate was continuously carried out under 90 **80%RH atmosphere conditions for 3 hours.

[0238] Next, like Example 2-1, the ITO transparent electrode was patterned and a hole pouring layer, a hole transporting bed and a luminous layer, a luminous layer, electron injection transportation, and AlLi / Al electrode layer were formed. Glass closure was carried out at the last and the organic electroluminescence display (sample 4) was

obtained.

[0239]Thus, when impressing direct current voltage to each produced organic electroluminescence color display and carrying out the continuation drive by the constant current density of 50 mA/cm^2 , luminosity half line was 500 hours or more. From this result, equivalent to the display which had established the overcoat layer and the barrier layer conventionally or by establishing the barrier layer of this invention shows having a life beyond it.

[0240]There are also no worries about a brittle fracture like [since a substrate is a plastic, this sample is lightweight and] glass, and the organic electroluminescence display of film state which has a certain amount of flexibility was obtained.

[0241][Example 3-1]. As shown in drawing 3, provided the ITO transparent electrode thin film in the one side further across the polycarbonate resin base as the substrate 31 by the double-sided gas barrier layer. Teijin Optical conductive film Cleaning by scrubbing of EKURIA HT-60 (optical-isotropy polycarbonate film) was carried out using neutral detergent. Stoving was fully carried out after that and this ITO film was used as the hole injection electrode layer 32. The surface resistance of this ITO film was 60 ohm/** .

[0242]After UV/O₃-washing the surface of a substrate in which the ITO electrode layer 32 grade was formed, resist was applied and it patterned after the stripe of a 1-mm pitch by the photolitho method.

[0243]Subsequently, the hole transporting bed 33 was formed. In the 1.5 mass % dissolution, a hole transporting bed poly (3,4-ethylene dioxythiophene) (poly(3, 4-ethylene dioxithiophene)/polystyrene sulphonate) PEDOT/PSS to a toluene solvent what was carried out, It formed in 40-nm thickness in the spin coat.

[0244]Next, as the luminous layer 34, they are 10-polyphenylene vinylene (PPV) Cambridge with a polymer concentration of 1 g [perg / 25 / methanol]. Display The precursor methanol solution made from the technology LDT (coating solution), The spin coat was uniformly carried out on the substrate with which above PEDOT was formed.

[0245]As an electron injection transporting bed, the substrate was moved to the vacuum evaporator, LiF was formed to 6-nm thickness and 6 nm of metal Ca was formed continuously. Then, aluminum was vapor-deposited in thickness of 200 nm, and it was considered as the cathode 36.

[0246]NV30% of xylene dissolution polysilazane solution L110 (made by TONEN CORP.) containing a Pd catalyst, They are a product made from EV Groop US Inc, or the Nordson make to this above-mentioned module which soldered the lead to the Al electrode and the ITO electrode. By the precision spray coat, it applied to 1.2-micrometer thickness by the three-dimensional spray coat, and bake was dried and carried out promptly. Thereby, said precursor polymer was changed into the EL luminescence characteristic PPV film (200-300 nm in thickness).

[0247]Thus, the flexible organic EL device closed by SiO_xN_y (70% of O / (O+N) atomic ratio)

1micrometer thickness was obtained with polysilazane dip coating.

[0248]When the electric field was impressed to the sample of the obtained organic EL device in the air, diode characteristics were shown and luminescence which current increased with the increase in voltage and carried out the ITO side clearly in the usual interior of a room when bias of a plus side and the LiF/Ca/Al electrode side was carried out to minus was observed. Luminescence from other than leakage current and the selected electrode line was not seen. Even after doing an acceleration degradation test in 80 ** atmosphere for 100 hours, degradation of luminosity was not accepted and generating of the dark spot was not able to check this element, either.

[0249][Example 3-2] As shown in drawing 4, the amorphous silicon layer was formed with the CVD method on the Corning 1737 heat-resistant alkali-free-glass board 41. Solid phase growth of this amorphous silicon layer was carried out by heat and laser annealing, it was considered as the active layer (polysilicon layer), and the SiO₂ layer which serves as gate oxide on it further was formed, for example with plasma CVD method. On this SiO₂ layer, the Mo-Si₂ layer used as a gate electrode was carried out by the sputtering technique. And the SiO₂ layer formed by this Mo-Si₂ layer and above was patterned, for example by dry etching, and the gate electrode and the Guesde oxide film were obtained.

[0250]Subsequently, impurity:P of N type was doped by the ion doping method into the portion which should serve as a source drain area of a silicon active layer by using this gate electrode as a mask.

[0251]Next, this was heated at about 550 ** in a nitrogen atmosphere for 10 hours, and the dopant was activated. It hydrogenated by having heat-treated at about 400 ** in a hydrogen atmosphere for 30 minutes, and the defective level density of the semiconductor was decreased.

[0252]And the 1st SiO₂ layer that becomes this whole substrate with an insulating layer was fabricated about 8000A in thickness. The 1st SiO₂ film 43 used as this insulating layer was etched, and the hole for contact was formed. Subsequently, aluminum was vapor-deposited as a drain and a source wiring electrode, and TFT array 42 was formed.

[0253]Next, ITO44 used as a hole injection electrode was formed to the formation area of the organic EL device, and it connected with the wiring electrode. After patterning ITO44, like the above, the 2nd SiO₂ layer 45 was formed in 100-nm thickness, and was patterned so that it might cover except a luminous region.

[0254]On this 2nd SiO₂ layer 45, polyimide was formed in a thickness of about 1-2 micrometers, was patterned as an element isolation structure object, and it was considered as the septum 46 for separation.

[0255]Subsequently, the hole transporting bed 47 was formed. The hole transporting bed 47 formed in the toluene solvent at 40-nm thickness what did the 1.5 mass % dissolution of

PEDOT/PSS in the spin coat.

[0256]Three kinds of Polyful Oren luminous layers 48 corresponding to each luminescent color of RGB which performed vacuum drying for the substrate with which PEDOT/PSS was applied at 80 ** for 1 hour, and used xylene as the solvent after that were applied, respectively. The thickness at this time was 700 nm. Vacuum drying was performed at 80 ** for 10 minutes.

[0257]Subsequently, LiF was formed to 5-nm thickness as the inorganic electronic injection layer 49, and aluminum was continuously vapor-deposited in thickness of 200 nm, it was considered [the substrate was moved to the vacuum evaporator, and] as the cathode 50, and the protective film 51 was formed on the electron injection electrode like Example 3-1. Glass closure was carried out at the last and the organic EL device was obtained.

[0258]When the electric field was impressed to the sample of the obtained organic EL device in the air, each pixel showed diode characteristics and luminescence which current increased with the increase in voltage and carried out the ITO side clearly from each pixel in the usual interior of a room when bias of a plus side and the LiF/Al electrode side was carried out to minus was observed. Luminescence from other than leakage current and the selected electrode line was not seen.

[0259]

[Effect of the Invention]according to this invention as mentioned above -- translucency, heat resistance, and passivation nature (gas barrier nature.) Oligomer regurgitation tightness, outgas reduction, water absorption-proof (**) nature, chemicals degradation stability, It excels in size shape stability, surface acid resistibility, electric insulation, ultraviolet radiation-proof degradation nature, and by extension, weatherability, The membrane formation under ordinary pressure is possible, and it is providing the light emitting device which has the substrate excellent in productivity, such as being, and a protect member, and is reliable by extension, manufacture is easy, and, moreover, the light emitting device of low cost can be provided.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a section outline lineblock diagram showing the basic constitution of the organic EL device which is a light emitting device of this invention.

[Drawing 2]It is a section outline lineblock diagram showing the basic constitution of the inorganic EL element which is a light emitting device of this invention.

[Drawing 3]It is a section outline lineblock diagram showing the basic constitution of the organic EL device which is a light emitting device of this invention produced in Example 3-1.

[Drawing 4]It is a section outline lineblock diagram showing the basic constitution of the organic EL device which is a light emitting device of this invention produced in Example 3-2.

[Description of Notations]

1 Substrate

2 Light filter

3 Silica membrane

4 light emitting element structure object (organic electroluminescence structure)

5 Sealing plate

11 Substrate

12 Lower electrode (Al electrode)

13 Lower insulating layer

14 Luminous layer (two-layer structure)

15 Upper part insulating layer

16 Upper electrode (transparent electrode)

17 barrier layer (a polysilazane layer, two-layer structure)

19 Light filter

20 Sealing plate

[Translation done.]

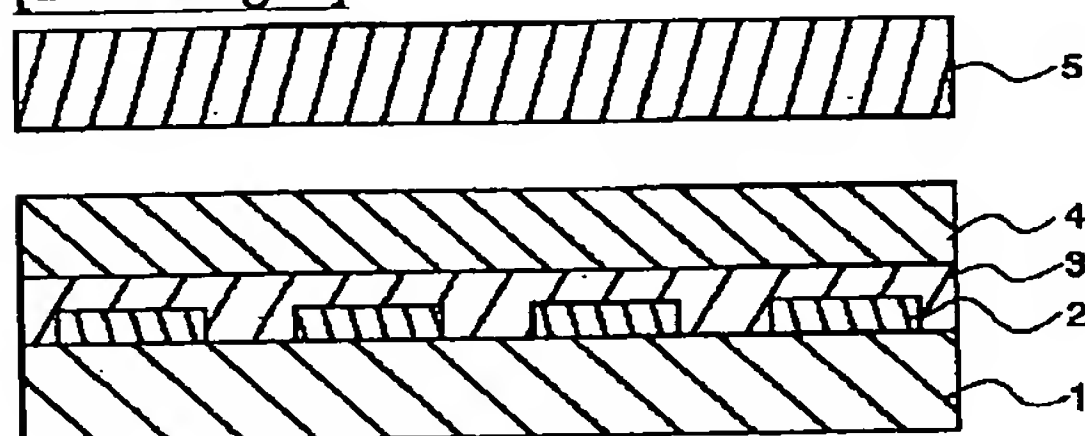
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

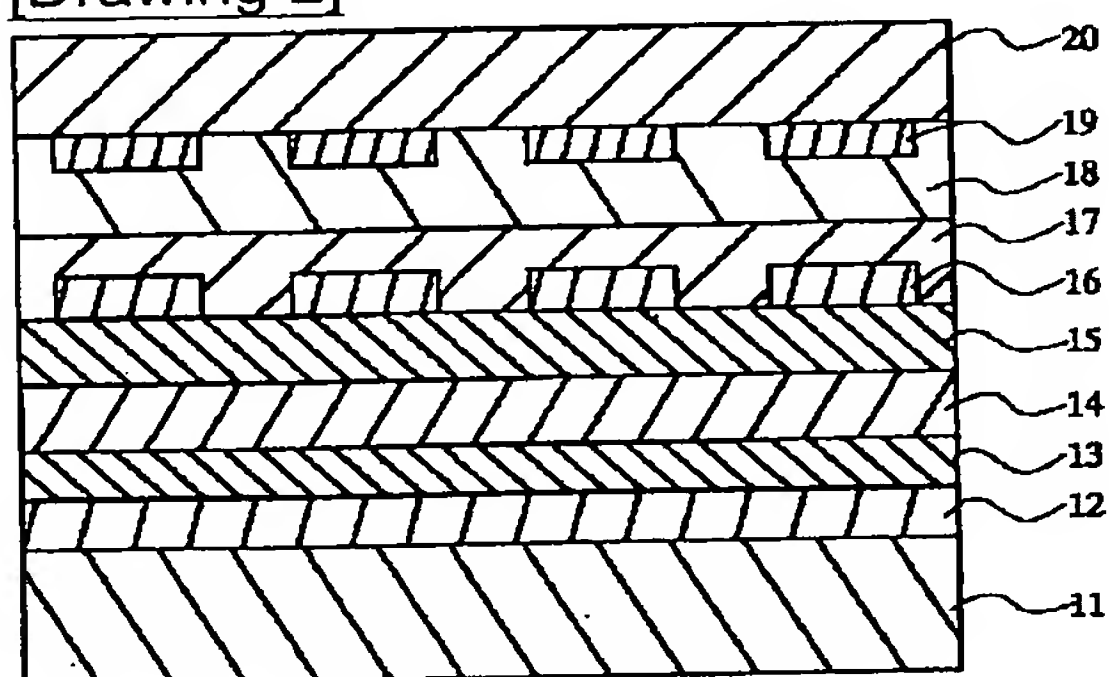
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

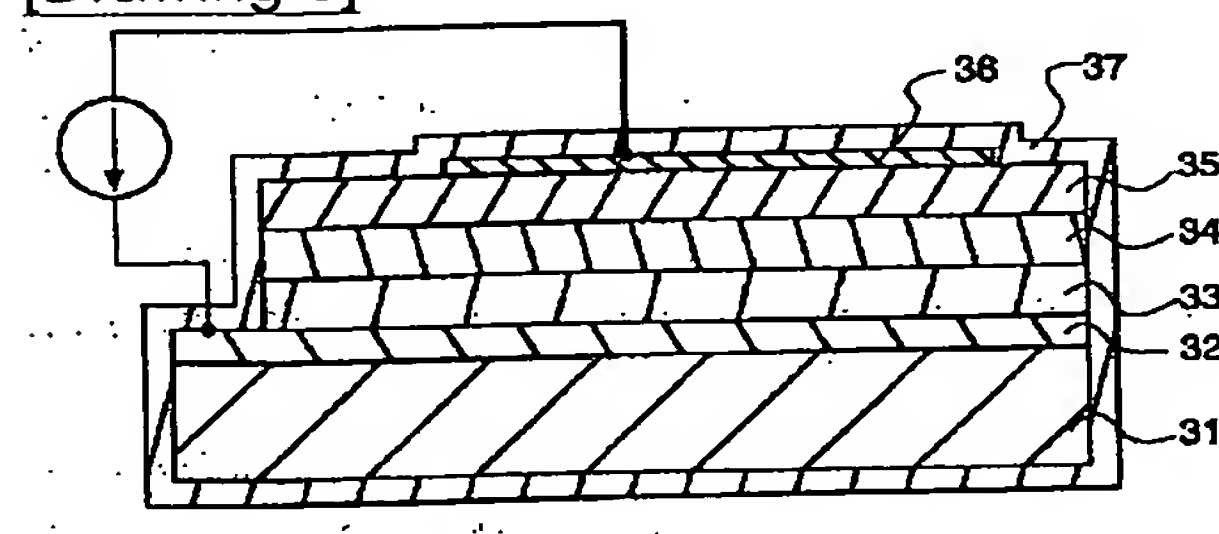
[Drawing 1]



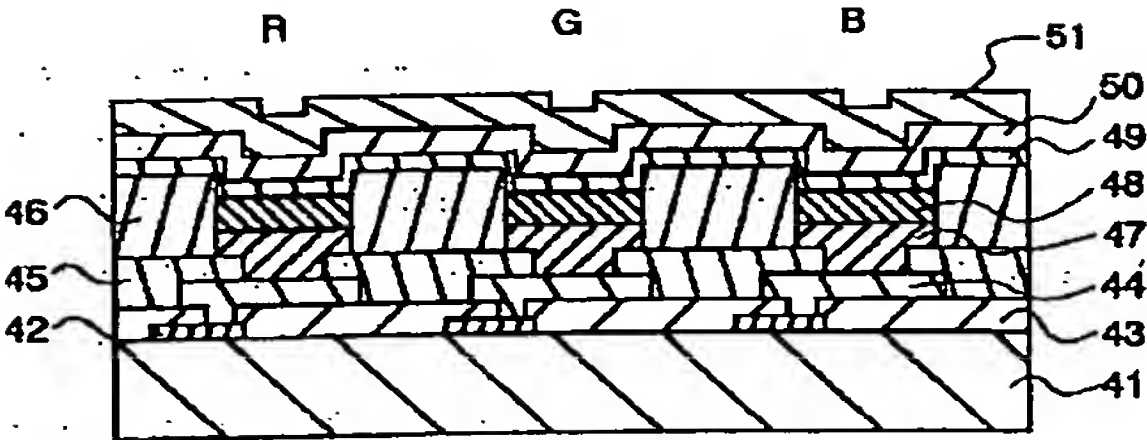
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-222691
(P2002-222691A)

(43)公開日 平成14年 8 月 9 日 (2002. 8. 9)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 5 B 33/04
33/02
33/10
33/12
33/14

識別記号

F I
H 0 5 B 33/04
33/02
33/10
33/12
33/14

テ-マ-ト*(参考)
3 K 0 0 7
E
A

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 24 頁)

(21)出願番号 特願2001-223539(P2001-223539)

(22)出願日 平成13年 7 月24日 (2001. 7. 24)

(31)優先権主張番号 特願2000-222496(P2000-222496)

(32)優先日 平成12年 7 月24日 (2000. 7. 24)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願2000-358352(P2000-358352)

(32)優先日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003067
ティーディーケー株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 久保田 悠一
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 荒井 三千男
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74)代理人 100082865
弁理士 石井 陽一

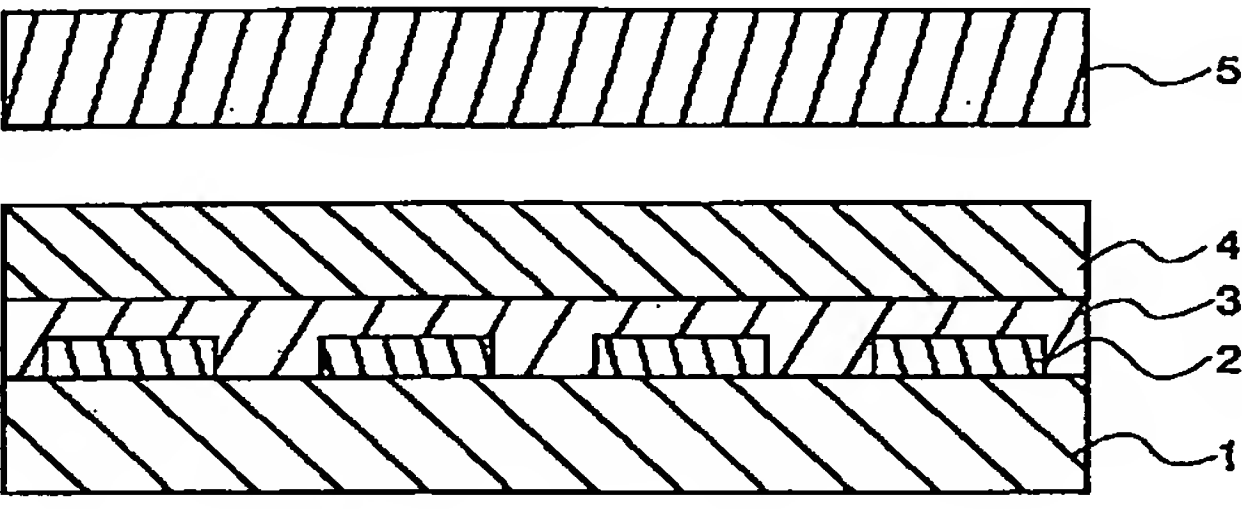
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光素子

(57)【要約】

【課題】 透光性、耐熱性、パッシベーション性（ガスバリアー性、オリゴマー吐出防止性、アウトガス低減）、耐吸水（湿）性、化学劣化安定性、寸法形態安定性、表面反射防止性、電気絶縁性、耐紫外光劣化性、ひいては耐候性に優れ、常圧下での成膜が可能であるなど生産性に優れた基材、保護部材を有する発光素子を提供し、ひいては信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの発光素子を提供する。

【解決手段】 可撓性、透光性および耐熱性を有する基材1と、その上に形成された光透過性を有する下部電極4、発光層4、上部電極4とを有し、さらに少なくとも発光層4からみて基板側、あるいは基板の反対側の双方にポリシラザンを塗布し酸化処理して得られたシリカ膜および／またはシリカ系膜3を有する構成の発光素子とした。



FP05-0128
(JP)

'09. 3. -3

OA

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも透光性および耐熱性を有する基材と、その上に形成された光透過性を有する下部電極と、発光層と、上部電極とを有し、

さらに少なくとも発光層からみて基板側、あるいは基板の反対側の双方にポリシラザンを塗布し酸化処理して得られたシリカ膜および／またはシリカ系膜を有する発光素子。

【請求項 2】 前記基材は、ガラスもしくは樹脂材料で形成されている請求項 1 の発光素子。

【請求項 3】 少なくとも基材と発光層の間に前記シリカ膜および／またはシリカ系膜を有する請求項 1 または 2 の発光素子。

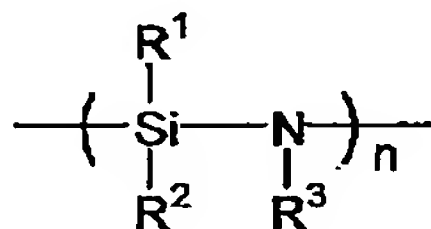
【請求項 4】 前記基材上に T F T が形成されており、この T F T 上に発光層を有する請求項 3 の発光素子。

【請求項 5】 少なくとも基板の両側に前記シリカ膜および／またはシリカ系膜を有する請求項 1 ～ 4 のいずれかの発光素子。

【請求項 6】 前記シリカ膜および／またはシリカ系膜は、加熱および／または加湿下で酸化処理されている請求項 1 ～ 5 のいずれかの発光素子。

【請求項 7】 前記ポリシラザンおよび／またはその変性物は、下記構造式で表される構造単位を有する請求項 1 ～ 6 のいずれかの発光素子。

【化 1】



〔R¹、R² および R³ は、アルキル基を表す。但し、R¹、R² および R³ の少なくともいずれかは水素原子である。〕

【請求項 8】 前記アルキル基の総炭素数が 6 以下である請求項 7 の発光素子。

【請求項 9】 前記シリカ膜および／またはシリカ系膜は、数平均分子量 100 ～ 50000 のポリシラザンおよび／またはその変性物がセラミック化された膜である請求項 7 項または 8 の発光素子。

【請求項 10】 EL 素子である請求項 1 ～ 9 のいずれかの発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可撓性を有し、透光性、耐候性、耐熱性、電気絶縁性を有し、パッシベーション性が向上した基材ないし保護部材を備えた発光素子、特にこれを用いた有機 EL 素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機 EL 素子は、錫ドープ酸化インジウム (ITO) などのホール注入電極上に、トリフェニルジアミンなどのホール輸送材料を成膜し、さらにアルミ

キノリノール錯体 (Alq3) などの蛍光物質を発光層として積層し、さらに Mg などの仕事関数の小さな金属電極 (電子注入電極) を形成した基本構成を有する素子で、10V 前後の電圧で数 100 から数 10,000 cd/m² と極めて高い輝度が得られる。

【0003】このような有機 EL 素子の基材として、携帯機器への応用などの面で樹脂フィルム等の可撓性を有する材料が注目されている。可撓性を有する基材として、ポリイミド、アラミドフィルム等の高耐熱性フィルムを基材に用いる場合、これらのフィルムは親水性が強いためフィルムの吸水あるいは吸湿によるアウトガスが原因となって、電極材、EL 膜等の薄膜の膜質低下が問題となる。また、基材を含む薄膜積層体のカール、ソリ、ベコが生じたり、熱収縮率、線膨張率係数等の寸法、形状変形に対する因子に対しては悪影響を及ぼす。

【0004】一方、有機 EL 素子を用いたディスプレイとして、蛍光材料で構成された蛍光変換層および／またはカラーフィルター層を用いて青、緑、赤の 3 元色を得るといったカラーディスプレイへの応用が検討されている。

【0005】単一の発光層と、蛍光材料で構成された蛍光変換層および／またはカラーフィルター層とを組み合わせるカラーディスプレイとする方法は、単独の有機 EL 素子のみで構成できるため、構成が単純で安価であるばかりか、蛍光変換層および／またはカラーフィルター層をパターン形成することによりフルカラー化できる点で優れた方式といえる。

【0006】しかし、有機 EL 構造体上に所定のパターンで蛍光変換層および／またはカラーフィルター層を設けることは、パターンニング技術や有機 EL 構造体へのダメージ等の点から極めて困難である。また、基板上に蛍光変換層および／またはカラーフィルター層をパターン形成し、その上に有機 EL 構造体を積層すると、段差ができていたので、断切れ (膜の不連続部分) が生じたり、配線が繋がれなくて電流が流れないために、有機 EL 素子として機能しなくなってしまう等といった問題や、これらの蛍光変換層および／またはカラーフィルター層からの水分、ガスにより有機層や電極がダメージを受けたり、腐食するといった問題を生じていた。

【0007】このような問題を解決する手段として、蛍光変換層および／またはカラーフィルター層上にさらにオーバーコート層を形成するといった手法も取られているが、依然として水分、ガスにより有機層や電極がダメージを受けたり、腐食するといった問題が残る。

【0008】一方、パッシベーション膜を形成するといった検討も種々なされているが、膜の水分、ガス透過防止効果が十分でなかったり、表面平坦性に問題があったり、成膜時の条件が下地となる蛍光変換層および／またはカラーフィルター層、オーバーコート層等にダメージを与えるものであったりして実用的でないといった問題

10

20

30

40

50

を有していた。

【0009】また、特に真空プロセスでパッシベーション膜を成膜する場合、上記問題点を克服するためにパッシベーション膜の膜厚を厚くする方法も考えられる。しかし、膜厚の厚いパッシベーション膜は、製造に時間がかかり、生産性が悪く、しかもドライプロセスで製造された膜は内部応力が大きく、得られたパッシベーション膜にクラックが入るなどして、パッシベーションの効果を発揮することができなくなるといった問題を有していた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、透光性、耐熱性、パッシベーション性（ガスバリアー性、オリゴマー吐出防止性、アウトガス低減）、耐吸水（湿）性、化学劣化安定性、寸法形態安定性、表面反射防止性、電気絶縁性、耐紫外光劣化性、ひいては耐候性に優れ、常圧下での成膜が可能であるなど生産性に優れた基材、保護部材を有する発光素子を提供することであり、ひいては信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの発光素子を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明によって達成される。

（１） 少なくとも透光性および耐熱性を有する基材と、その上に形成された光透過性を有する下部電極と、発光層と、上部電極とを有し、さらに少なくとも発光層からみて基板側、あるいは基板の反対側の双方にポリシラザンを塗布し酸化処理して得られたシリカ膜および／またはシリカ系膜を有する発光素子。

（２） 前記基材は、ガラスもしくは樹脂材料で形成されている上記（１）の発光素子。

（３） 少なくとも基材と発光層の間に前記シリカ膜および／またはシリカ系膜を有する上記（１）の発光素子。

（４） 前記基材上にＴＦＴが形成されており、このＴＦＴ上に発光層を有する上記（３）の発光素子。

（５） 少なくとも基板の両側に前記シリカ膜および／またはシリカ系膜を有する上記（１）～（４）のいずれかの発光素子。

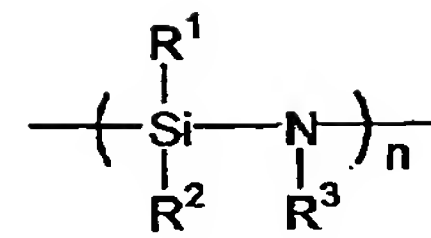
（６） 前記シリカ膜および／またはシリカ系膜は、加熱および／または加湿下で酸化処理されている上記

（１）～（５）のいずれかの発光素子。

（７） 前記ポリシラザンおよび／またはその変性物は、下記構造式で表される構造単位を有する上記（１）～（６）のいずれかの発光素子。

【0012】

【化２】



【0013】〔R¹、R² および R³ は、アルキル基を表す。但し、R¹、R² および R³ の少なくともいずれかは水素原子である。〕

（８） 前記アルキル基の総炭素数が６以下である上記（７）の発光素子。

10 （９） 前記シリカ膜および／またはシリカ系膜は、数平均分子量１００～５００００のポリシラザンおよび／またはその変性物がセラミック化された膜である上記（７）または（８）の発光素子。

（１０） ＥＬ素子である上記（１）～（９）のいずれかの発光素子。

【0014】（１）によると真空中で熱処理してより安定なSi₃N₄膜を得ることができる。

20 【0015】（２）（３）によるとカラーフィルターと透明下部電極の間にSiO_xN_y膜を形成することで、カラーフィルター等からのアウトガスから素子を保護することができる。

【0016】（４）（５）によると基板から発生するガスをPASSIVATION膜で押さえることができる。

【0017】（６）によると厚いPASSIVATION膜でも、スパッタ等の真空装置を使わないで、容易に形成できる。

【0018】（７）（８）（９）によると膜の柔軟性が向上し、０．５ミクロンでクラックが入ったものが、１．０ミクロンでもクラックが入らないようになる。また、アルキルとしてはメチル基等のシンプルなものが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】本発明の発光素子は、基材の少なくとも一方の面に、ペルヒドロポリシラザン等のポリシラザンを、例えばキシレン等に溶解した塗布液を塗布し、酸化、つまり水蒸気酸化するか、それとは別に、あるいはそれと同時にまたはその後に空气中熱処理して得られたシリカ膜を有するものである。上記の基材は、好ましくは可撓性を有し、透光性および耐熱性を有する樹脂等の材料により形成され、各種電子デバイスのようなコーティング体の保護部材（例えば保護膜）として存在していてもよく、例えば基板のように、その構成部材として存在していてもよい。

【0021】例えば樹脂基材上に、上述のようなシリカ膜を設けた場合、上記樹脂のもつ可撓性を維持したまま、耐熱性の向上、表面平坦性の向上、透光性の維持ないし改善や、基材のパッシベーション性向上、耐吸水（湿）性、化学劣化性、寸法形態安定性、耐紫外線劣化性、さらには表面反射低減性等、多くの特性の向上を

図ることができる。なおかつ、これらの複合作用として長寿命化、耐候性を付与することができる。すなわち、水蒸気や酸素透過率が極めて低くなるので、発光素子においては、それらによる性能劣化を防止できるとともに、長寿命化を図ることができる。また、緻密な膜が得られるため、強度が向上し、耐食性に優れる。さらに、平坦な膜が得られるため、透光性ととともに、発光素子のような電子デバイスにおいては、光学機能を低下させる要因をとばならない。また、基材とシリカ膜との密着性も良好である。

【0022】また、基材や基材上に形成された機能膜、例えばフィルター等の光学機能膜と、その上に形成される電極層、発光層等の機能性薄膜とのパッシベーションを行うことができ、基材や基材上に形成された機能膜から放出される水分、ガスなどからこれらの素子構成層を保護することができる。

【0023】また、このようなシリカ膜は、ペルヒドロポリシラザン等のポリシラザン含有塗布液を塗布し、水蒸気酸化および／または加熱処理（乾燥処理を含む）を行うことによって得られる。この製造方法は、一般的に耐熱性が低い樹脂基材に対して、常圧下で、湿式コーティングといった生産性のよいプロセス技術でシリカ膜の成膜が可能となる好適な方法である。低温系でシリカ膜を成膜する方法としてCVDやPVD法があるが、これらに比べると真空成膜装置特有の特別な装置を必要とせず、常圧下の塗布による成膜であるので、製造が容易であり、生産性が向上し、コスト面で有利である。このため、既にフィルター層等を形成した基材上にも容易に形成することができ、しかもフィルター層等の下地層に与えるダメージも極めて少ない。

【0024】また、可撓性がさほど要求されない用途では基材としてガラスを用いてもよく、ソーダガラスに塗布することにより、Na⁺イオンの溶出を防ぎ、100℃の純水に24時間程度浸漬しても溶出Na⁺はポリシラザンよりなるシリカコートにより1.6wt%以下の無アルカリガラス並となる。このため、基板ガラスの低コスト化を図ることも可能となる。例えば、0.7mm厚のソーダライムガラスに、ポリシラザン#L110の20%溶液をウェットで1.5μm厚にスピンコートし、乾燥した後、N₂雰囲気下、500℃、1時間加熱処理を施すことにより、ガラス内部の成分による汚染が防止でき、高価な無アルカリ基板と代替することが可能となった。この場合、得られたバリエー層は、SiO₂膜よりバリエー性の良好なSiO_xN_y化した膜、より詳しくはSiO_xとSiN_yの混合構造（窒素、酸素比O／(O+N)がおおよそ50～80%)の膜が一部に認められた。

【0025】本発明に用いる可撓性を有する基材としては、樹脂材料が好ましい。また、特にガラス転移点T_g65℃以上および／または耐熱温度70℃以上で透光

性、耐熱性を有する樹脂製の基材が好ましい。

【0026】透光性、耐熱性を有する樹脂製の基材としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム（T_g69℃）、ポリエチレンナフタレート耐熱フィルム（T_g113℃）；三フッ化塩化エチレン樹脂〔PCTFE：ネオフロンCTFE（ダイキン工業社製）〕（耐熱温度150℃）、ポリビニリデンフルオライド〔PVPDF：デンカDXフィルム（電気化学工業社製）〕（耐熱温度150℃：T_g50℃）、ポリビニルフルオライド（PVF：テドラーPVFフィルム（デュポン社製））（耐熱温度100℃）等のホモポリマーや、四フッ化エチレンーパーフルオロビニルエーテル共重合体〔PFA：ネオフロン：PFAフィルム（ダイキン工業社製）〕（耐熱温度260℃）、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体〔FEP：トヨフロンフィルムFEPタイプ（東レ社製）〕（耐熱温度200℃）、四フッ化エチレンーエチレン共重合体〔ETFE：テフゼルETFEフィルム（デュポン社製）〕（耐熱温度150℃）、AFL EXフィルム（旭硝子社製：T_g83℃）〕等のコーポリマー等のフッ素系フィルム；芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸／イソフタル酸）ービスフェノールA等の2価のフェノールとの共重合芳香族ポリエステル〔PAR：キャスティング（鐘淵化学社製）エルメック、耐熱温度290℃：T_g215℃〕、〔新規PAR”MFシリーズ”（ユニチカ社製）、MF-2000、T_g288℃〕等のポリアリレートフィルム；ポリスルホン〔PSF：スミライトFS-1200（住友ベークライト社製）〕（T_g190℃）、ポリエーテルスルホン（PES：スミライトFS-5300（住友ベークライト））（T_g223℃）等の含イオウポリマーフィルム；ポリカーボネートフィルム〔PC：パンライト（帝人化成社製）〕（T_g150℃）、〔ITO膜、バッファー膜、積層複合化耐熱性PCフィルム（帝人社製）HT-60、T_g205℃〕；非晶質ポリオレフィン系樹脂〔APO（三井化学製）、シクロオレフィン樹脂；ゼオノア：日本ゼオン（株）（T_g：105～163℃）〕、ファンクショナルノルボルネン系樹脂〔ARTON（日本合成ゴム）〕（耐熱温度164℃：T_g171℃）、ポリシクロヘキセン（PCH E：旭化成社製）T_g218℃；ポリメタクリレート樹脂（PMM A）（三菱レーヨン製や住友化学製：T_g80～114℃）；オレフィンーマレイミド共重合体〔TI-160（東ソー社製）〕（T_g150℃以上）、パラアラミド（アラミカR：旭化成）（耐熱温度200℃）、フッ化ポリイミド（耐熱温度200℃以上）、ポリスチレン（T_g90℃）、ポリ塩化ビニル（T_g70～80℃）、セルローストリアセテート（T_g107℃）等が挙げられる。

【0027】このようななかから、目的・用途に応じて、適宜選択して用いればよい。特に、環境浄化の目的

などからは非ハロゲン化合物が好ましい。具体的には、特に透明性、耐熱性、寸法安定性が良好なポリエーテルサルホン（PES）樹脂、耐熱性ポリカーボネート樹脂、非晶質ポリオレフィン系樹脂〔ポリシクロヘキセン（PCH E）〕、芳香族ポリエステル系樹脂（例えばポリアリレート樹脂）などが好ましく、これらを少なくとも一部の基材に用いることが好ましい。特に、一般に吸水性の強い樹脂はむろんのこと、EL発光膜はアウトガス成分の水蒸気、水分に極めて弱く、ポリシラザンによる低温湿式塗工で得られたシリカおよび／またはシリカ系パ

ッシベーション膜を少なくともフィルム片面表面に設けることとの組合せは水分、水蒸気、O₂等のガスバリア性の向上に有効である。また、長尺広幅フィルム処理、枚葉パッチ処理共に経済性の観点からも有効である。

【0028】また、ポリカーボネートフィルムをガスバリアー性耐溶剤性層で上下両面コートし、さらにその片面にITO導電膜を設けたLCD用複合フィルム（帝人（株）製：エレクリア、HT-60）等はそのまま基材

フィルムとして使用可能である。

【0029】樹脂基材のガラス転移点T_gは65℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは180℃以上、特に230℃以上で、その上限は特に規制するものではないが、通常350℃、特に300℃、さらには250℃程度である。また、耐熱温度ないし連続使用温度は80℃以上、好ましくは160℃以上、特に200℃以上が好ましく、その上限は高いほど好ましく、特に規制するものではないが、通常250℃程度である。しかし、素子のパッケージ保護部材（例えばラミネートフィルム用樹脂基材）としては80℃以上あれば使用可能である。樹脂基材の厚さは、目的・用途や、要求される強度、曲げ剛性等により適宜決められるが、保護部材として用いるときは、通常5～150μm、好ましくは35～135μmの範囲である。樹脂基材は一般には薄くなると、表面保護の効果が得難くなり、反対に500～1000μm程度に厚くなると、一般にフレキシブル性、光の透過率が低下する傾向を示す。なお、例えばPES（住友ベークライト製の光学グレード、平滑処理FS-1300系）は50μm厚で可視光透過率が、ほぼ90%であり、カラーフィルタを視認直近の基板に設けるEL素子は、このレベルの光透過率で十分使用可能である。

【0030】なお、透光性を有するとは、可視光領域（特に素子の発光波長領域）の光の60%、このましくは70%、より好ましくは80%以上を透過することをいう。

【0031】樹脂基材は、その分子配向度を示すMOR値（Molecular Orientation Ratio）が、好ましくは1.0～3.0、より好ましくは1.0～2.0、特に1.0～1.8が好ましい。MORが前記範囲内であるとコーティング体の変形が少なくなる。この分子配向度

を示すMOR値は、例えばコンパーテック1998.3「マイクロ波分子配向計を応用したフィルム・シートの品質管理」大崎茂芳、Seikei-Kakou Vol.7 No.11 1995「二軸伸延に伴う分子配向挙動」図師泰伸・丹羽貴裕・日比貞雄・永田紳一・谷知等の文献に記載されている。MOR値が大きいほど異方性が大きく、1.0がランダムを表す。

【0032】分子配向度は、同一の樹脂フィルムであっても、その部位によりMOR値が異なることがある。特に二軸伸延法により製造されるフィルムにおいては、伸延のために保持される端部において配向度が高くなる傾向にある。このため、分子配向度に優れた樹脂であっても、使用する樹脂フィルムの各部位について分子配向度を検査し、上記配向度内となっていることを確認した上で用いるとよい。

【0033】MORを測定するには、例えば、試料を回転させながら透過マイクロ波強度を測定することにより得ることができる。すなわち、一定の周波数のマイクロ波電界と、高分子物質を構成する双極子との相互作用は、両者のベクトルの内積に関係し、マイクロ波偏波電界の中で試料を回転させると、誘電率の異方性により、透過マイクロ波強度が変化し、結果として分子配向度を知ることができる。測定に用いるマイクロ波としては、特に限定されるものではないが、例えば4GHz、12GHz等である。このような原理を応用した測定器として、例えば、新王子製紙（株）社製の分子配向計MOA-5001A、5012A、MOA-3001A・3012A等がある。また、この他にX線回折、赤外線二色性、偏光蛍光法、超音波法、光学法、NMR法等により求めることもできる。

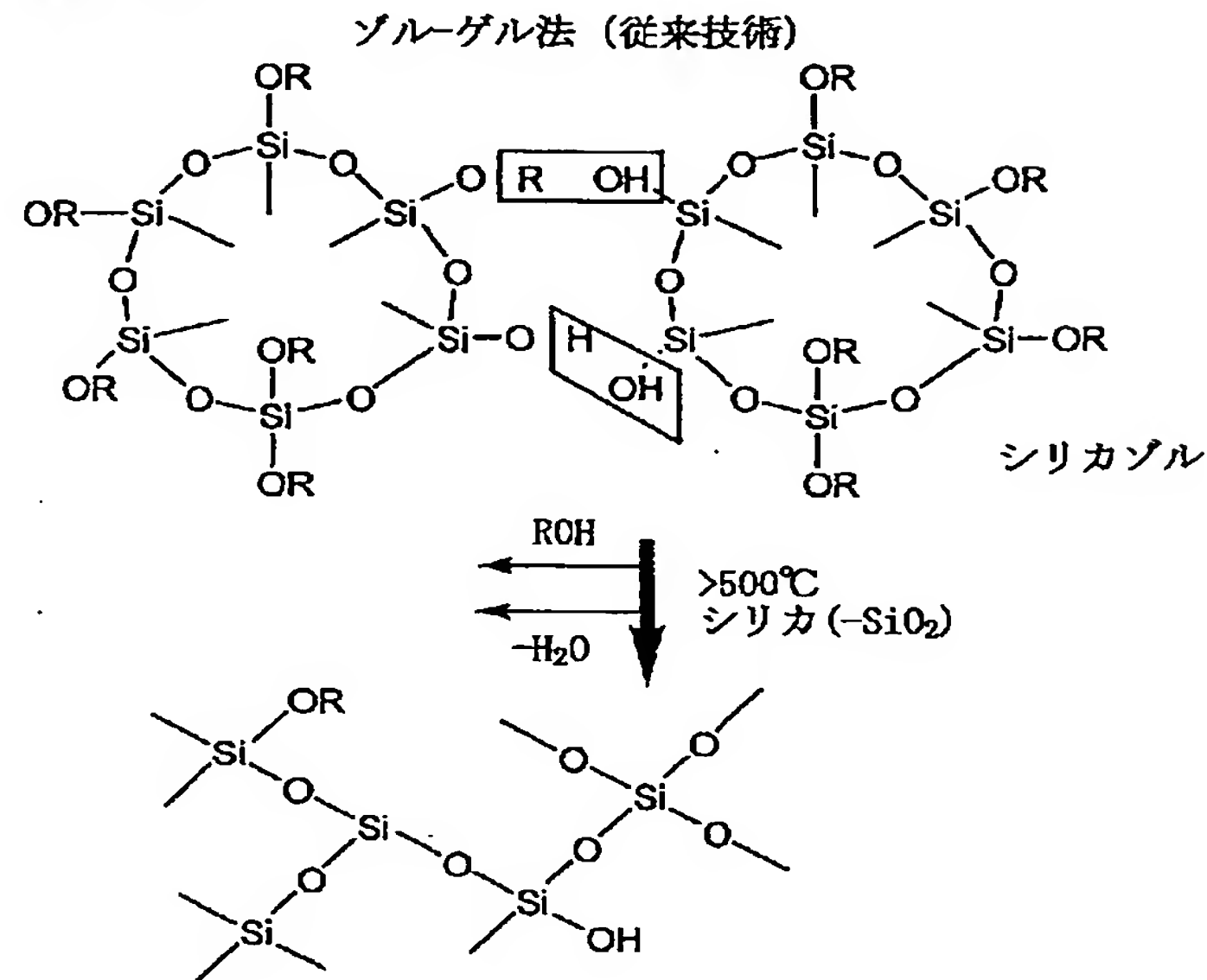
【0034】本発明の基材、好ましくは樹脂基材上に塗工されるシリカ膜は、ポリシラザンおよび／または部分微少変性体を用いて形成されたものである。このようなシリカ膜の厚さは0.01～15μm程度であることが好ましく、さらには0.1～10μm程度であることが好ましい。このような膜厚とすることで保護膜としての機能が十分となり、かつ可撓性を要するような用途では可撓性を保持することが可能である。これに対し、あまり薄くなりすぎると、保護膜、カラーフィルタオーバーコート膜として要求される絶縁性、耐熱性表面平坦化性パッシベーション膜としての機能を果たし得ず、あまり厚くなると可撓性を要する用途ではそれが阻害されやすくなる。

【0035】なお、代表的な湿式塗工でシリカ膜を得るゾルーゲル法は、下記に示すように略完全なシリカ転化を図るには大気中450℃近くの焼成を必要とし、ヒドロキシ基、アルコキシ基の脱離による重量減が大きく、それ故体積収縮が大きく、少なくとも0.5μm以上の膜厚ではクラックを生じる。しかし、ポリシラザンおよび／またはその部分変性体を用いたシリカ転化では後述

の反応機構のため、シリカ転化時重量増加を生じ、体積収縮が小さく、シリカ膜転化時に樹脂の耐え得る温度で十分にしかもクラックを生じ難くなる。

【0036】

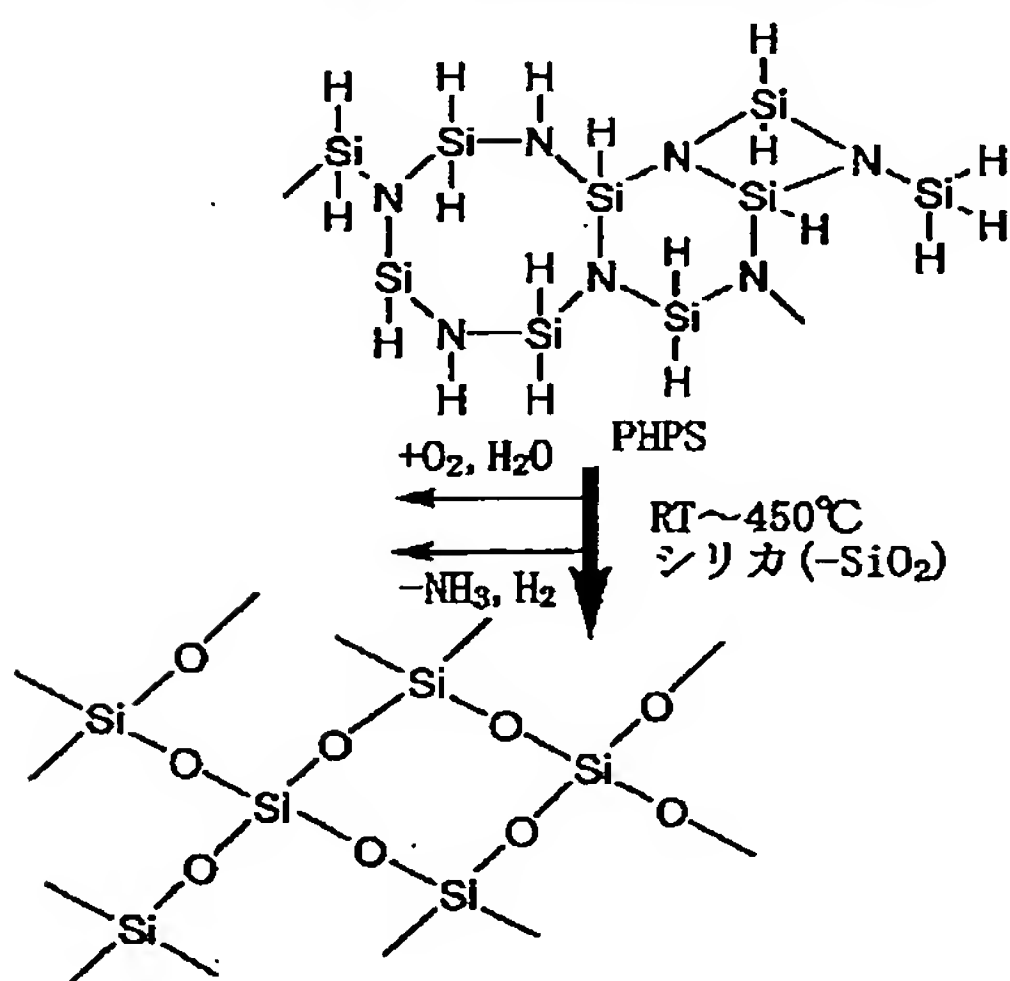
【化3】



【0037】本発明に用いられるポリシラザンは、下記に示すように珪素-窒素結合を持つポリマーであり、Si-N、Si-H、N-H等からなるSiO₂、Si₃N₄、および両者の中間固溶体SiO_xN_y等のセラミック前駆体無機ポリマーである。通常、側鎖が全て水素であるペルヒドロポリシラザンが用いられる。ペルヒドロポリシラザンは直鎖構造と6および8員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されている。その分子量は、数平均分子量(M_n)で約600~2000程度（ポリスチレン換算）であり、液体または固体の物質で 30あり、分子量により異なる。

【0038】

【化4】

ポリシラザン法(-SiH₂NH-)法

【0039】これらは、有機溶媒に溶解した溶液状態で 50

市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。

【0040】有機溶媒としては、ポリシラザンと容易に反応してしまうようなアルコール系を用いることは好ましくない。具体的には、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用できる。具体的には、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブromホルム、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類などがある。

【0041】これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度、溶液の濃度上昇を調節するために選択し、目的に合わせ複数の種類の溶剤を混合してもよい。

【0042】ポリシラザン含有塗布液中のポリシラザンの含有量は、目的とするシリカ膜の厚み、塗液のポットライフによっても異なるが、0.2~3.5wt%程度である。

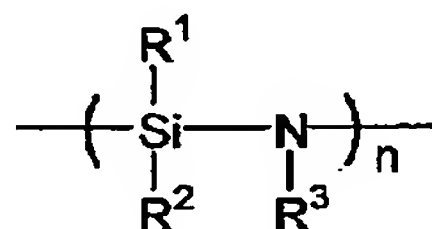
【0043】有機ポリシラザンは、そのSiと結合する水素部分が一部アルキル基等で置換された誘導体であってもよい。アルキル基、特にもっとも分子量の少ないメ

チル基を有することにより、下地材料との接着性が改善され、かつ硬くて脆いシリカ膜に靱性を持たせることができ、より膜厚を厚くした場合でもクラックの発生が抑えられる。前記アルキル基としては、好ましくは炭素数1～4のアルキル基、特にシリカ転化後の非晶質シリカ純度向上とパッシベーション性、熱によるアウトガス発生、熱膨張等のシリカ本来の長所を減ずることが少ない点で炭素数1のものが好ましい。しかしながら、塗布の条件により非水系溶液の粘度を上昇させたり、シリカ膜の厚膜化を図るためには、炭素数4のターシャリーブチル基等も使用できる。

【0044】このアルキル基による置換率は、ポリシラザンを、

【0045】

【化5】



【0046】〔R¹、R²およびR³は、アルキル基を表す。但し、R¹、R²およびR³の少なくともいずれかは水素原子である。〕と表したとき、構造単位中の水素原子の20%以下がアルキル基、特にメチル基で置換されていることが好ましく、特に10%以下、さらには0.5～10%程度が好ましい。

【0047】このアルキル基を有する誘導体は、ポリシラザンのシリカ膜の下地層としてもよい。すなわち、アルキル基を有するポリシラザン誘導体で下地となる第1の層を形成した後、さらにポリシラザンで第2の層を形成し、2層構造とする。このような2層構造は、ガラス基板にカラーレジストを用い、パターンニングされたカラーフィルター層を有している場合や、カラーレジストにUV硬化性アクリル樹脂等をオーバーコートした構造のカラーフィルターに、シリカパッシベーション層を設けるときの親和性を高める手段として有効である。つまり、親和性を高めるための第1層を設け、その上にパッシベーション性に優れた第2層を形成する。従って、第1層は下地処理層としてそれほど膜厚は必要とせず、少なくとも第2の膜厚と同等かそれ以下である。

【0048】また、第1層のみとして上記プロセスを簡素化することで、生産性、歩留まり性の向上策として特にガラス基板を用いる場合、限界膜厚を厚くとれるポリシラザンの水素の一部をアルキル基置換したものをを用いるとよい。すなわち、アルキル基置換したものをを用いると、カラーフィルター層のオーバーコート層としての平坦化と、転化したシリカ膜によるカラーフィルター等からのアウトガスパッシベーションと同時に、低価格の背板ガラス基板からのNa⁺イオンの移行をもパッシベーションするため、無アルカリガラスを使用しなくても問題はない。

【0049】また、必要に応じて光重合開始剤を含有していてもよい。光重合開始剤を含有することにより、特に下地の第1層のアルキル基部位をアルキレン基のような反応性2重結合とする場合、シリカ形成反応が促進され、より緻密なシリカ膜が得られ易くなり、特に第2層形成の下地膜としての性能が高まる。ペルヒドロポリシラザンは、上記有機シラザンを無機ポリマー本来の特徴を損なわない範囲で導入することにより、ミクロな無機フィラー(SiO₂)と有機ポリマーの複合化を助長する。また、“厚膜化”、“安定性向上”、“膜厚限界向上”、“平坦性向上”に寄与し、特にアクリル系樹脂等との高い相溶性によるアロイ化を促し、各ドメインが200Å程度の大きさで相溶していることが確認されている。

【0050】光重合開始剤としては、公知～周知のものを使用できる。特に入手容易な市販のものが好ましい。また、複数の光重合開始剤を使用してもよい。光重合開始剤としては、アリールケトン系光重合開始剤（たとえば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アルキルアミノベンゾフェノン類、ベンジル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、ベンゾイルベンゾエート類、α-アシロキシムエステル類など）、含イオウ系光重合開始剤（たとえば、スルフィド類、チオキサントン類など）、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、その他の光重合開始剤がある。特に、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤の使用が好ましい。また、光重合開始剤はアミン類などの光増感剤と組み合わせて使用することもできる。具体的な光重合開始剤としては、たとえば以下のような化合物がある。

【0051】4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルホリノプロパン-1-オン。

【0052】ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(tert-

ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、9, 10-フェナントレンキノン、カンファーキノン、ジベンゾスベロン、2-エチルアントラキノン、4', 4"-ジエチルイソフタロフェノン、 α -アシロキシムエステル、メチルフェニルグリオキシレート。

【0053】4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン。2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド。

【0054】光重合開始剤は、無機のポリシラザンのシリカ転化への寄与は少なく、多すぎると転化シリカ膜の緻密性を損なう。従って、塗布液中、0.01~5質量%程度、有機ポリシラザンではUV硬化樹脂成分100重量部に対して20質量%以下含有していることが好ましい。

【0055】また、必要により反応を促進させるため触媒を用いてもよい。触媒としては、より低温でポリシラザンを硬化させうる触媒が好ましく、たとえば、金、銀、パラジウム、白金、ニッケルなどの金属の微粒子からなる金属触媒(特開平7-196986号公報)、およびそれらのカルボン酸錯体(特開平5-93275号公報)が挙げられる。また、触媒をポリシラザン溶液に添加しておくのではなく、特開平9-31333号公報に提案されているように、触媒溶液、具体的にはアミン水溶液等に直接被覆成型物を接触させる、またはその蒸気に一定時間曝す、などの方法を採用することも好ましい。

【0056】ポリシラザンは、前述のとおり、セラミック前駆体ポリマーであり、これを用いてシリカ膜を形成するには、大気焼成で450℃以上を要するが、ポリシラザンのウェット状態の塗膜を、触媒存在下に水蒸気酸化、および/または空気雰囲気下加熱酸化を組み合わせることで100℃以下でも緻密なシリカ膜が得られ、プラスチックフィルム等の耐熱性の低い基板にも成膜できる。特に、クラックが入る限界膜厚を厚くとれるメチル基置換ポリシラザンは、加湿によるシリカ転化効率が特に有効である。従って、シリカ膜の形成には加熱、水蒸気酸化、または加熱、水蒸気酸化および空気雰囲気下加熱の組み合わせの何れの方法を用いてもよい。特に触媒としてトリメチルアミンの5wt%水溶液の蒸気(無相)にポリシラザン塗布液(ポリシラザンのMn100~50000)を25℃で2分気相接触後、95℃80%RH雰囲気下に5分保持することによりシリカ質セラミッ

クが形成される。この方法は前記プラスチック長尺フィルム等へ連続塗布硬化によるセラミックシリカ層形成が可能になる。

【0057】また、例えばMn100~50000のポリシラザンとアセチルアセトナト錯体(Ni、Pt、Pd、Al、Rh等)を加熱反応して得られるグリシドール/ポリシラザン原子比が $1.0 \times 10^{-6} \sim 2$ の範囲内かつMnが約200~50万の上記錯体付加ポリシラザン流体を50~350℃で低温焼成する方法や、0.5μm以下の金属(Ag、Au、Pd、Ni等)をMn100~50000のポリシラザンに加え、150~370℃で低温焼成することにより、シリカセラミック膜が得られる。この場合、N₂またはNH₃含有雰囲気下で250℃以上で焼成すると、一部窒化ケイ素化された化学量論組成からは多少ずれるがSiO_xN層や、SiN_y層に近い膜(SiO_xN_y:O/(O+N)が約50~80%)に転化し、膜厚の薄い層でもパッシベーション性が向上する。

【0058】また、特開平10-194873号公報に記載されている窒化ケイ化膜を用いることもできる。すなわち、アンモニアやヒドラジンを用い、ポリシラザンを脱水素縮合したMn=500~10,000の改質ポリシラザンの20wt%キシレン溶液をスピンコーターで0.3μm厚に塗布し、ホットプレート(100℃)で乾燥後、真空加熱炉中で0.001Paの真空下、600℃で30分ベーキングすることにより、膜厚0.1μmのさらに緻密でパッシベーション性の良い窒化ケイ化膜が得られる。

【0059】ポリシラザン含有液を塗工する手段としては特に制限されず、公知~周知の方法を採用できる。たとえば、ディッピング法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、スピンコート法、スリットコート法、マイクログラビアコート法等の方法を採用できる。塗工後被覆組成物が溶剤を含んでいる場合は乾燥して溶剤を除き、有機ポリシラザン含有系については、次いで、必要により紫外線等を照射して硬化させ、加熱してまたは室温に放置して硬化させる。アミン類や酸類の水溶液や蒸気に接触させて硬化を促進することもできる。

【0060】なお、ウェット膜厚は最終膜厚に対して20~30%程度厚くなる。

【0061】特に、エチレン不飽和二重結合を有するアクリル系樹脂を含有する有機ポリシラザンにおいては、シリカ膜を形成する際に、紫外線、電子線などの活性エネルギー線を照射してもよい。特に、塗膜中に光重合開始剤を含有している場合には、この光重合開始剤を励起させるのに必要な波長の光、例えばUV光を照射することが必要である。また、光重合開始剤を含有していない場合でも電子線を照射することにより反応が促進し、有

機ポリマーとハイブリッド化された緻密なシリカ膜が得られ易くなる。

【0062】ポリシラザンを硬化させる活性エネルギー線としては特に紫外線が好ましい。しかし、紫外線に限定されず、電子線やその他の活性エネルギー線を使用できる。紫外線源としてはキセノンランプ、パルスキセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハイドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ等を使用できる。

【0063】さらに、シリカ膜を形成する際および／または形成後にプラズマ処理を行ってもよい。プラズマ処理を行うことにより、表面がアッシングされ清浄化されると共に、さらに化学量論組成に近いシリカ膜が得られる。プラズマ処理は、 O_2 プラズマ処理が好ましい。

【0064】本発明のシリカ膜は、基板、蛍光性物質を含む蛍光変換層、カラーフィルター層、被覆層等との接着性を改善するために下地層を有していてもよい。

【0065】この下地層は、透光性、絶縁性、耐熱性を有し、基板、蛍光性物質を含む蛍光変換層、カラーフィルター層、被覆層等との接着性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、共有結合で連結されている有機-無機ハイブリッド樹脂層、または極微粒子が高充填されている樹脂層が好ましい。

【0066】共有結合で連結されている有機-無機ハイブリッド樹脂層としては、例えば以下のものがある。

【0067】(1) ウレタンアクリレート(1分子当たり平均15個のアクリロイル基含有) 10g と、ペルヒドロポリシラザンのキシレン溶液(固形分20重量%、数平均分子量 $M_n \approx 1000$ 、東燃製、商品名: L110) 15g を加え、常温で1時間程度攪拌した組成物(ここで、ウレタンアクリレートは光重合開始剤として2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド: 150mg、UV吸収剤として、2-ヒドロキシ-5-(2-アクリロイルオキシエチル)フェニルベンゾトリアゾール: 1000mg、光安定剤として、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバネート: 200mgを酢酸ブチル: 30g に溶解した溶液よりなる) をドクターブレード等で数 μm 塗布し、溶剤乾燥後、高圧水銀灯を用い、3000mJ/cm²、波長: 300~390nmで空気雰囲気中でUV照射して得られた透明硬化物。

【0068】(2) JSR(株)製、光学部品用UV/EB硬化型樹脂(Zシリーズ)系では、特に可視光波長と対比し、より小さい粒子径0.01 μm (10nm)の SiO_2 粒子に、感光性のアクリロイル基を導入したDesolite Z7500シリーズ(Z7501、Z7503、KZ71714)等の有機/無機ハイブリッド材の有機溶媒含有タイプをスピコートし、その塗膜を乾燥した後、1.0J/cm²でUV硬化した樹脂層。

【0069】(3) 触媒化成工業(株)製、ジルコニア

が修飾されたポリシルセスキオキサン(商品名: ZRS、一部Zr置換、 SiO 骨格の環構造側鎖に、R-、RO-基を有するラダー構造類似ポリマー)の熱硬化型有機-無機ハイブリッド樹脂。

【0070】さらに、上記下地層(1)、(2)および(3)のいずれかを形成した後、酸素プラズマ処理を施すことにより、下地層がよりシリカ質に近いものとなり、上層のポリシラザン転化層を形成する際、両者界面の親和性改善によるカバレッジも良好となり、下地層のパッシベーション性向上効果が上乘せされる。

【0071】極微粒子が高充填されている樹脂層としては、樹脂材料にアクリル性二重結合を有するUV/EB硬化、有機過酸化熱硬化樹脂、エポキシ環の開環重合熱硬化樹脂、アルミニウムキレート化合物を縮合反応触媒としてアルコキシシリル基含有アクリル樹脂との共縮合樹脂、無黄変イソシアネート基含有ウレタンポリマーと、ヒドロキシアクリレート樹脂や、ポリエステル、ポリエーテル(系水酸基含有ポリオール)プレポリマーとの縮合透明ポリウレタン樹脂等の1種または2種以上を用いたものが好ましい。この樹脂中に高充填される極微粒子としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Ce_2O_3 、 SiO 、 SiO_xNy 、 Si_3N_4 等を挙げることができ、特に SiO_2 微粒子、 SiO_xNy 微粒子等が好ましい。この極微粒子の平均1次粒径は、0.005~1.0 μm 程度が好ましい。

【0072】これらの下地層の膜厚は、0.05~10 μm 程度が好ましい。

【0073】本発明のシリカ膜は、オーバーコート層を用いることなく、直接カラーフィルター層、蛍光変換層等の上に形成することで、良好な平坦性を得ることができる。この場合、得られる表面粗さとしては、 R_{max} 30nm以内である。

【0074】また、シリカ膜の発光光の透過率は、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、特に80%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。

【0075】このほか、無機系の紫外線吸収性の微粒子(好ましくは酸化亜鉛(ZnO)微粒子)をシリカ膜中に含有させる場合は、これらが塗布液中に添加される。微粒子の大きさは、平均粒径で0.01~0.5 μm であることが好ましく、ポリシラザンの約25~35vol%を含むことが好ましい。

【0076】 ZnO はCdS等の無機半導体粒子と異なり、無公害で、かつ有機物系と比較して、各環境下での耐久性が安定である。このほか、有機物系の紫外線吸収剤として好ましいものもあり、このようなものとしては、反応型紫外線吸収剤とポリマーとを組合せたポリマー型のものが好ましい。

【0077】例えば、反応型紫外線吸収剤としては、下

10

20

30

40

50

記構造のものが有り、R U V A - 9 3 (大塚化学 (株) 製) として市販されている。

【0078】また、MMAやスチレンとの共重合ポリマーとしても市販されている。このようなものとしては、例えばP U V A - 3 0 M、P U V A - 3 0 S (いずれも大塚化学 (株) 製) があり、さらに使用目的に応じP U V A - 3 0 M - 3 0 T、P U V A - 5 0 M B A - 3 0 T、P U V A - 5 0 M E H (いずれも大塚化学 (株) 製) などとして市販されている。

【0079】これらの有機物系の紫外線吸収剤はシリカ膜と積層して用いられ、その膜厚は1~15 μ m程度である。

【0080】さらに紫外線吸収剤としては紫外線長波長蛍光変換性有機化合物ないし有機金属錯体分子を用いることができ、このようなものとしては、[Tb (b p y) ₂] Cl ₃ · x H ₂ O (b p y = 2, 2' - ビピリジン)、[Tb (p h e n) ₂] Cl ₃ · x H ₂ O (p h e n = 1, 10 - フェナンスロリン)、等の希土類平面錯体や下記構造のシンメトリジシアノピラジン誘導体等も有効である。

【0081】ポリシラザンは、前述のとおり、セラミック前駆体ポリマーであり、これを用いてシリカ膜を形成するには、大気焼成で450℃以上を要するが、ポリシラザンのウェット状態の塗膜を、酸化、すなわち触媒存在下に水蒸気酸化を組み合わせることで100℃以下でも緻密なシリカ膜が得られ、プラスチックフィルム等の耐熱性の低い基板にも成膜できる。特に触媒としてトリメチルアミンの5wt%水溶液の蒸気 (気相) にポリシラザン塗布液 (ポリシラザンのM_n100~50000) を25℃で2分気相接触後、95℃80%RH雰囲気下に5分保持することによりシリカ質セラミックが形成される。この方法は前記プラスチック長尺フィルム等へ連続塗布硬化が可能になる。また、例えばM_n100~50000のポリシラザンとアセチルアセトナト錯体 (N i、P t、P d、A l、R h等) を加熱反応して得られるグリシドール/ポリシラザン原子比が1.0×10⁻⁶~2の範囲内かつM_nが約200~50万の上記錯体付加ポリシラザン流体を50~350℃で低温焼成する方法や、0.5 μ m以下の金属 (A g、A u、P d、N i等) をM_n100~50000のポリシラザンに加え、150~370℃で低温焼成することにより、シリカセラミック膜が得られる。具体的な操作は公知の方法による。

【0082】なお、ウェット膜厚は最終膜厚に対して20~30%程度厚くなる。

【0083】上述のように、樹脂基材上にシリカ膜を有する本発明の発光素子は、樹脂基材とシリカ膜とでなるものもあるが、樹脂基材とシリカ膜とでなるものを保護部材や反射防止膜あるいは構成部材として有していてもよい。あるいは、基材および基材上に形成される種々の

機能を有する下地層と、さらにその上に形成される機能性膜とのパッシベーション部材として有する場合もある。

【0084】また、E L素子発光寿命がそれほど厳しくない用途では、ポリフッ化ビニリデン、E T F E、P C T F E等の水蒸気バリアー性の高いフッ素系フィルム (旭硝子方式C S処理を表面に施し)、部分メチル置換ポリシラザン (厚さ1 μ m以上) 転化、微少メチル基含有シリカ成膜フィルムでパッケージフィルムとして、特にフィルム基材を使用したフレキシブルE L素子全体を包むパッケージフィルムとして使用することもE L素子の信頼性向上に有効である。

【0085】本発明の発光素子を用いたカラーディスプレイの構成例を図1に示す。図1に示されるカラーディスプレイは、基板1上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および/またはカラーフィルター層2と、バリヤー層3と、電子注入電極、ホール注入電極、発光層等を含む発光素子構造体4とを順次有する。蛍光変換層および/またはカラーフィルター層は、必要に応じて、二層以上であつてもよい。また、必要に応じて発光素子構造体4を封止するための、封止板5を有していてもよい。

【0086】本発明の発光素子は、発光した光を、好ましくは蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を通して基板側から取り出す。

【0087】[有機E L素子] 発光素子構造体として好ましい有機E L構造体は、通常、第1の電極であるI T O等のホール注入電極 (陽電極) と、ホール注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の有機層、および電子注入電極 (陰電極) が順次積層された構造となっている。また、その下地として、カラーフィルター層、蛍光変換層、オーバーコート層を有していてもよい。

【0088】カラーフィルター層には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いればよいが、有機E L素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。このときカットする光は、緑の場合560nm以上の波長の光および480nm以下の波長の光であり、青の場合490nm以上の波長の光であり、赤の場合580nm以下の波長の光である。このようなカラーフィルターを用いて、N T S C標準、あるいは現行のC R Tの色度座標に調整することが好ましい。このような色度座標は、一般的な色度座標測定器、例えばトプコン社製のB M - 7、S R - 1等を用いて測定できる。カラーフィルター層の厚さは0.5~20 μ m程度とすればよい。

【0089】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしてもよい。

【0090】蛍光変換層は、E L発光の光を吸収し、蛍光変換層中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものである。組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0091】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いればよく、EL発光波長域に吸収が強いことが好ましい。具体的には、蛍光スペクトルの発光極大波長 λ_{\max} が580～630nmである蛍光物質が好ましい。実際には、レーザー用色素などが適しており、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）、ナフタロイミド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複素環系化合物、スチリル系化合物等を用いればよい。

【0092】バインダーは、基本的には蛍光を消光しないような材料を選べばよく、フォトリソグラフィ、印刷等で微細なパターンニングができるようなものが好ましい。また、陽電極であるITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0093】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくてもよい。光吸収材料は、蛍光材料の蛍光を消光しないような材料を選べばよい。

【0094】このような蛍光変換フィルター層を用いることによって、CIE色度座標において好ましいx、y値が得られる。また、蛍光変換フィルター層の厚さは0.5～20 μm 程度とすればよい。

【0095】オーバーコート層は、本発明では特に設ける必要はなく、直接カラーフィルター層、蛍光変換層上にシリカ膜を形成することにより、オーバーコート層の機能を兼用することができる。必要によりオーバーコート層を設ける場合、熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂が好ましく、特に熱硬化型樹脂が硬化の際の熱によって有機層表面がより平坦化されるので好ましい。中でも、ポリシルセスキオキサン樹脂（ラダーシリコン樹脂）、アクリル樹脂が特に好ましい。樹脂は一種を用いても、二種以上を併用してもかまわない。オーバーコート層は、通常、基板、蛍光変換層および／またはカラーフィルター層上に塗布し、熱硬化または紫外線硬化して成膜する。通常の熱硬化型樹脂の硬化温度は140～180℃程度である。紫外線硬化型樹脂の場合、通常、積算光量が1000～10000mJとなるようにUV光を照射する。

【0096】また、液晶表示用カラーフィルターを転用する場合、その表面の粗さがAFMで測定して R_{\max} 30nm以下で、単発的であっても30nmを大きく超える様な凹凸欠陥は、僅かでも存在してはならない。そのような大きな突起を生じないように、先に述べてきた1 μm 以上の厚さの表面平坦化オーバーコート層を設けることも、“ブラックスポット”、“ショート”等画質劣化対策上有効である。

【0097】次に、本発明の発光素子として好ましい有機EL構造体について説明する。有機EL構造体は、図1に示したように、通常シリカ膜上に積層される。その

構成の一例を示すと、透明電極である陽電極、ホール注入輸送層、発光層、電子注入輸送層、陰電極が順次積層された構造となっている。

【0098】本発明の有機EL構造体は、上記例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば、電子注入・輸送層を省略し、あるいは発光層と一体としたり、ホール注入輸送層と発光層とを混合してもよい。また、発光層は2層以上あってもよい。

【0099】陰電極および陽電極は蒸着法やスパッタ法等により、発光層等の有機物層は真空蒸着等により成膜することができる。これらの膜は、それぞれ、必要に応じてマスク蒸着、または、膜形成後にエッチングするなどの方法でパターンニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。

【0100】次に、本発明の有機EL素子に設けられる有機物層について述べる。

【0101】この有機層には発光層が含まれる。発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物薄膜の積層膜からなる。

【0102】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができる。

【0103】発光層は、必要により、狭義の発光層の他、さらにホール注入輸送層、電子注入輸送層等を有していても良い。

【0104】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0105】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0106】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10～10倍程度とすればよい。ホール／電子の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときの同じである。

【0107】有機EL素子の発光層には、発光機能を有

する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルプタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報に記載のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0108】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することも好ましく、ドーパントとしての使用も好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01~10体積%、さらには0.1~5体積%であることが好ましい。特にルブレン系では、0.01~20体積%が好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0109】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70773号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に記載されているものを挙げることができる。

【0110】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0111】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム

(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)

(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)

(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)

(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0112】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-

10

20

30

40

50

2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) -
μ-オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノ
リノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4
-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オ
キソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)
アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-
8-キノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソ-
ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) ア
ルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオ
ロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) -μ
-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル
-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であっても
よい。

【0113】このほかのホスト物質としては、特開平8
-12600号公報に記載のフェニルアントラセン誘導
体や特開平8-12969号公報に記載のテトラアリアル
エテン誘導体なども好ましい。

【0114】発光層は電子輸送層を兼ねたものであつて
もよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)
アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍
光性物質を蒸着すればよい。

【0115】また、発光層は、必要に応じて、少なくと
も1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電
子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、
さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが
好ましい。このような混合層における化合物の含有量
は、0.01~20体積%、さらには0.1~15体積
%とすることが好ましい。

【0116】混合層では、キャリアのホッピング伝導パ
スができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を
移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるた
め、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命
がのびるという利点がある。また、前述のドーパントを
このような混合層に含有させることにより、混合層自体
のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長
を長波長に移行させることができるとともに、発光強度
を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0117】混合層に用いられるホール注入輸送性化合
物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール
注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物の中から
選択すればよい。

【0118】電子注入輸送性の化合物としては、キノリ
ン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体
を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラ
ト) アルミニウム(AIq3)を用いることが好まし
い。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラ
アリアルエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0119】ホール注入輸送層用の化合物としては、強
い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばトリフェニルジ
アミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮

合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0120】この場合の混合比は、それぞれのキャリア
移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注
入輸送性化合物/電子注入輸送性化合物の重量比が、1
/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90
/10、特に好ましくは20/80~80/20程度と
なるようにすることが好ましい。

【0121】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当
する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが
好ましい。具体的には1~100nmとすることが好まし
く、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが
好ましい。

【0122】また、混合層の形成方法としては、異なる
蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸
発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同
じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもでき
る。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ま
しいが、場合によっては、化合物が島状に存在するもの
であってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質
を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させ
てコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに
形成する。

【0123】ホール注入輸送性化合物としては、例え
ば、特開昭63-295695号公報、特開平2-19
1694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-
234681号公報、特開平5-239455号公報、
特開平5-299174号公報、特開平7-12622
5号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-
100172号公報、EP0650955A1等に記載
されている各種有機化合物を用いることができる。例え
ば、テトラアリアルベンジシン化合物(トリアリアルジ
アミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族
三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、
トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を
有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等であ
る。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上
を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層に
して積層したり、混合したりすればよい。

【0124】電子注入輸送性化合物は、トリス(8-キノ
リノラト) アルミニウム(AIq3)等の8-キノリ
ノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体な
どのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレ
ン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキ
サリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フ
ルオレン誘導体等を用いることができる。

【0125】発光層およびホール注入輸送層、電子注入
輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、
真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用い
た場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2μm
以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2μmを

超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0126】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4} Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0127】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0128】本発明においては、各有機層を塗布法により形成してもよい。有機層を塗布法により形成することにより、より簡単に素子を形成することができ、生産効率の向上と、素子の低価格化を図ることができる。特にマイクログラビア方式等を用い、膜厚が薄く約30~100nmのR、G、B各発光層を100μm幅程度のストライプ状に100μmピッチで塗り分け、基材も前述のフレキシブルバリアー性フィルムを用いて、ロールトゥロールで印刷するために精密な塗工精度制御を用いる方法が好ましい。

【0129】発光層に用いられる有機EL用の公知の高分子発光材料としては、例えば、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等を挙げることができるが、より具体的にはポリ(2-デシルオキシ-1,4-フェニレン)(DO-PPP)、ポリ[2,5-ビス[2-(N,N,N-トリエチルアンモニウム)エトキシ]-1,4-フェニレン-アルト-1,4-フェニレン]ジプロマイド(PPP-NEt₃⁺)、ポリ[2-(2'-エチルヘキシルオキシ)-5-メトキシ-1,4-フェニレンビニレン](MEH-PPV)、ポリ(5-メトキシ(2-プロパノキシカルボニド)-1,4-フェニレンビニレン)(MPS-PPV)、ポリ[2,5-ビス(ヘキシルオキシ-1,4-フェニレン)-(1-シアノビニレン)](CN-PPV)、ポリ[2-(2'-エチルヘキシルオキシ)-5-メトキシ-1,4-フェニレン-(1-シアノビニレン)](MEH-CN-PPV)及び、ポリ(ジオクチルフルオレン)(PDF)等が挙げられる。

【0130】あるいは、有機EL用の公知の高分子発光材料の前駆体として、例えば、ポリ(p-フェニレン)前駆体(Pre-PPP)、ポリ(p-フェニレンビニレン)前駆体(Pre-PPV)、ポリ(p-ナフタレンビニレン)前駆体(Pre-PNV)等を用いることができる。

【0131】有機EL用の公知の低分子発光材料と、公知の高分子材料、例えば、ポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリカルバゾール(PVCz)等とを混合して用いてもよい。

【0132】また、必要に応じて粘度調整用の添加剤を用いてもよい。特に、発光層、正孔注入層を100nm以下の均一な薄膜印刷により形成する場合、前記発光性ポリマーを極めて低濃度に希釈する必要があるため、転写パターンの流れ防止、版から基材への転写性改善のために有機ELの発光特性に影響を与えないで粘度や溶液の弾性率を高める微量の増粘剤やゲル化剤を添加剤として用いてもよい。

【0133】公知の高分子電荷輸送材料として、正孔輸送性材料としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等電子輸送性材料としてはポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

【0134】これら高分子材料を塗布法により形成する際に用いられる溶剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモエチルエーテル、グリセリン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノン、1-プロパノール、オクタン、ノナン、デカン、キシレン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、ニトロベンゼン等が挙げられる。

【0135】上記有機材料は、前記塗布溶媒にそれぞれの濃度が0.1~5%(質量百分率)になるよう溶解されることが好ましい。塗布に関しては、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、フレキシングラビア法などあらゆる溶液を用いる塗布法を用いることができる。塗布後、前記溶媒の乾燥のため、素子をホットプレート等で加熱してもよい。加熱は、有機EL材料のT_g(ガラス転移温度)以下の温度が好ましく、通常

50～80℃程度の温度であり、減圧下あるいは不活性雰囲気下の乾燥が好ましい。

【0136】有機層1層当たりの厚さは、塗布法による場合は、0.5～1000nmが好ましく、より好ましくは10～500nmである。また、真空蒸着法等の蒸着法による場合は、1～500nm程度である。

【0137】陽電極（ホール注入電極）材料は、ホール注入層等へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV～5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）、酸化インジウム（In₂O₃）、酸化スズ（SnO₂）および酸化亜鉛（ZnO）のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In₂O₃に対するSnO₂の混合比は、1～20質量%、さらには5～12質量%が好ましい。また、IZOでのIn₂O₃に対するZnOの混合比は、通常、12～32質量%程度である。

【0138】ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン（SiO₂）を含有していてもよい。酸化シリコン（SiO₂）の含有量は、ITOに対するSiO₂のmol比で0.5～10%程度が好ましい。SiO₂を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0139】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0140】電極の厚さは、50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0141】陰電極は、電子注入性を有する電極として必要に応じて下記のものを用いることができる。例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、例えばAg・Mg（Ag：0.1～50at%）、Al・Li（Li：0.01～14at%）、In・Mg（Mg：50～80at%）、Al・Ca（Ca：0.01～20at%）等が挙げられる。

【0142】また、これらアルカリ金属の一価イオン（例えばLi、Na、K）、アルカリ土類金属の二価イオン（例えばPt、Zn）、三価イオン（例えばAl、In）は、酸素の錯体（例えばアセチルアセトン、酢酸、シュウ酸等）と比較的安定な錯体を作り、これらを溶液に溶解して塗布し、薄層の陰極を形成してもよい。

【0143】陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1nm以上、好ましくは0.5nm以上、特に1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1～500nm程度とすればよい。

【0144】さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0145】封止板の材料としては、好ましくは上記で挙げた基材の材料と同様なものである。封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。

【0146】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーの好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2～8μmの範囲が好ましい。

【0147】さらに、その内部に乾燥剤、好ましくはCaH₂を封入するとよい。

【0148】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0149】【無機EL素子】発光素子構造体としは、無機EL構造体であってもよい。無機EL素子は、通常、一对の電極間に無機発光層を配置した構造を有する。また、必要により、発光層と電極との間に、絶縁層、誘電体層を配置してもよい。

【0150】無機EL（エレクトロルミネッセンス）素子の発光層に用いられる材料としては、赤色発光を得る材料として、ZnS、Mn/CdSSe等、緑色発光を得る材料として、ZnS：TbOF、ZnS：Tb等、青色発光を得るための材料として、SrS：Ce、（SrS：Ce/ZnS）_n、GaCa₂S₄：Ce、SrGa₂S₄：Ce等を挙げることができる。また、白色発光を得るものとして、SrS：Ce/ZnS：Mn等が知られている。

【0151】通常、EL蛍光体薄膜は、母体材料に発光中心を添加する。発光中心は、既存の遷移金属、希土類を既存の量、添加すればよい。例えば、Ce、Euなどの希土類、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Bi、Agなどを金属または硫化物の形で原料に添加する。添加量は、原料と形成される薄膜で異なるので、薄膜が既存の添加量となるように原料の組成を調整する。

【0152】これらの材料でEL蛍光体薄膜を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。

【0153】発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは100～1000nm、特に150～700nm程度である。

【0154】高輝度の硫化物蛍光体薄膜を得るために、必要に応じて、形成しようとする組成の硫化物蛍光体を600℃以上の高い温度で形成したり、600℃以上の高い温度でアニールすることが好ましい。特に高輝度の青色蛍光体を得るためには、高温プロセスが有効である。

【0155】無機EL素子の基板は、特に限定されるものではないが、上記熱処理温度に耐えうるものが好ましい。

【0156】上記温度に耐えうる耐熱温度ないし融点が600℃以上、好ましくは700℃以上、特に800℃以上の基板としては、絶縁性を有し、その上に形成される電極層等を汚染することなく、所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、アルミナ(Al_2O_3)、フォスファイト($2MgO \cdot SiO_2$)、ステアタイト($MgO \cdot SiO_2$)、ムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、ベリリア(BeO)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化シリコン(SiN)、炭化シリコン($SiC+BeO$)等のセラミック基板を挙げることができる。これらの耐熱温度はいずれも1000℃以上である。これらのなかでも特にアルミナ基板が好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

【0157】また、このほかに、石英、耐熱性ガラス、熱酸化シリコンウエハー等を用いることもできる。

【0158】電極層、少なくとも基板側に形成され、発光層と共に熱処理の高温下にさらされる電極層は、主成分としてシリコンを有するものが好ましい。このシリコン電極層は、多結晶シリコン(p-Si)であっても、アモルファス(α -Si)であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

【0159】電極層は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、B、P、As、Sb、Al等が挙げられ、これらのなかでも、特にB、P、As、SbおよびAlが好ましい。ドーパントの濃度としては0.001～5at%程度が好ましい。

【0160】電極層は主成分であるシリコン中に上記不純物がドーピングされ、導電性が付与され、電極として

機能する。電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、好ましくは $1\Omega \cdot cm$ 以下、特に0.003～0.1 $\Omega \cdot cm$ である。電極層の膜厚としては、好ましくは50～2000nm、特に100～1000nm程度である。

【0161】電極層の形成には、気相堆積法を用いることができる。また、単結晶基板を用いる場合には、公知の手法により形成することができ、既に形成された基板を購入してもよい。気相堆積法としては、スパッタ法や蒸着法等の物理的気相堆積法や、CVD法等の化学的気相堆積法を挙げることができる。これらのなかでもCVD法等の化学的気相堆積法が好ましい。

【0162】CVD法によりSi層を形成するには、先ず、原料ガスとして、シラン(SiH_4)、塩化ケイ素等をシリコンソースとし、必要によりシリコン中に他の元素、具体的には上記ドーパントを含有させるときは、その塩化物、水素化物、有機物等をソースとする。

【0163】シリコンソースとしては、 SiF_4 等のフッ化ケイ素、 $SiCl_4$ 等の塩化ケイ素、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 SiH_3Cl 、 SiH_2Cl_2 、 $SiHCl_3$ 、 $SiCl_4$ 等のシラン類等を挙げることができる。

【0164】ドーパントとしては、B、P、As、Sb、Al元素を添加しうるものであれば特に限定されるものではないが、例えば AsH_3 等のアルシン類、 PH_3 等のフォスフィン類、 $POCl_3$ 等のリン酸化合物、 B_2H_6 等のジボラン類、 $Al(CH_3)_3$ 、 $B(CH_3)_3$ 等を好ましく挙げることができる。これらの反応性ガスは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。反応性ガスを2種以上混合して用いる場合の混合比は任意である。

【0165】また、キャリアガスとしては、 H_2 、 He 、 Ar 等を用いればよい。反応温度としては、500～1000℃程度とすればよい。

【0166】なお、化学的気相成長法としては、通常の減圧CVD法その他、プラズマCVD、常圧CVD等によってもよい。また、キャリアガスとソースの混合比、流量等は、薄膜シリコン層の抵抗値等により最適なものに調整すればよい。

【0167】上記CVD法その他、物理的気相堆積法として、EB蒸着法や、RFスパッタ法によってもシリコン層を形成することができる。

【0168】また、上記以外に白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の通常用いられている金属電極を用いてもよい。

【0169】また、他の電極層は、発光光を取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明基板であることが好ましい。この場合、 ZnO 、ITOなどの透明電極を用いることが特に好ましい。ITOは、通常 In_2O_3 と SnO とを化学量論組成で含有するが、O量は

多少これから偏倚していてもよい。

【0170】薄膜EL素子は、上記電極層と蛍光薄膜（発光層）との間に、絶縁層を有する。この絶縁層は、好ましくは上記電極材料構成物質の酸化物により形成されるようにするとよい。電極構成材料の酸化物を形成する方法としては、上記電極を形成する際に、 O_2 ガス等の酸素を含有するガスを導入すればよい。このように、電極材料を形成する際に、酸素を含有するガスを導入するだけで電極から連続的に成膜することができ、製造工程を簡略化できる。

【0171】また、半導体製造工程で用いられている熱酸化法を用いてもよい。熱酸化法は、ドライ O_2 酸化法、ウェット O_2 酸化法、スチーム酸化法のいずれの手法を用いてもよい。ドライ O_2 酸化法を用いる場合、必要により酸素中に Pb 、 HCl 、 Cl_2 、 C_2HCl_3 等を混入してもよい。

【0172】このような電極構成材料を用いた絶縁層の膜厚としては、好ましくは20～500nm、特に50～300nm程度である。

【0173】絶縁層は、電極構成材料の酸化物と異なったものであってもよい。特に上記熱処理されない他の電極（発光層より上方に形成される）側の絶縁層は、電極形成工程とは別個に形成される。この場合の絶縁層の抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot cm$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot cm$ 程度である。また、比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、その誘電率 ϵ としては、好ましくは $\epsilon = 3 \sim 1000$ 程度である。

【0174】絶縁層を電極と別個に形成する場合の構成材料としては、例えば酸化シリコン（ SiO_2 ）、窒化シリコン（ SiN ）、酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）、チタン酸ストロンチウム（ $SrTiO_3$ ）、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、チタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）、チタン酸鉛（ $PbTiO_3$ ）、ジルコニア（ Zr_2O_3 ）、シリコンオキシナイトライド（ $SiON$ ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ニオブ酸鉛（ $PbNbO_3$ ）等を挙げることができる。また、光透過性を確保するために、 SiO_2 、 BaO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 等を含有する透明セラミック層としてもよい。これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、上記電極と同様である。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは50～1000nm、特に100～500nm程度である。

【0175】また、必要により電極構成材料の絶縁層を形成した後、さらに他の材料を用いて絶縁層を2重に形成してもよい。

【0176】

【実施例】次に、実施例を比較例とともに示して本発明をより具体的に説明する。

【0177】【実施例1-1】図1に示すように、基材1として厚さ200 μm の無色で全光線透過率90%以上の透明性を有し、 T_g ：230℃の耐熱性を有するポ

リエーテルスルホン樹脂シート（住友ベークライト（株）製、FS-5300）を用いた。この基板1の両面をポリシラザン部分メチル変性体〔構造体中の水素10at%置換品〕のジブチルエーテル（DBE）20質量%溶液（L710、東燃（株）製、Pd触媒含有品）をディップコート法にて両面コートし、熱して乾燥した後、純水中でバブリングしたエアー（加湿エアー）を200℃に保ったクリーンオープンに供給しながら、オープン中で2時間加熱して水蒸気酸化を行い、次に大気雰囲気中、230℃で1時間加熱処理を行い、基材の両面に緻密な厚さ約1.2 μm の微少のメチル基を含むシリカ層を有するフレキシブル透明基板を得た。

【0178】次に、この基板の上に、青色透過層と、緑色透過層と、赤色透過層として、富士ハント社製のカラーフィルターで、カット光が緑は560nm以上の波長の光および480nm以下の波長の光、青は490nm以上の波長の光、赤は580nm以下の波長の光であるものを用い、フィルター層2をパターン形成した。

【0179】次に、上記と同様なペルヒドロポリシラザン（ $M_n = 1000$ ）のキシレン溶液（濃度20wt%：東燃（株）製L710、数十ÅのPd触媒含有品）の塗布液を、スピンコーター、ダイコーター、フレキシコター、グラビアコーター等のいずれかの薄層用コーターにより、前記カラーフィルターがパターン形成された基板の上に最終シリカ膜の膜厚で、約0.5 μm の厚さが得られるよう、スピンコーターにて塗布し、熱風乾燥後、上記基板のときと同様に、水中バブリングエアーを供給し、クリーンオープン中で200℃にて30分～1時間加熱・水蒸気酸化した。次に、この基板をホットプレートにて230℃、1時間加熱酸化・脱水した。その際、Pd触媒を含有しているため、この加熱および水蒸気酸化によりペルヒドロポリシラザンはシリカ膜に転化し、そのまま連続して230℃で加熱し、完全に水分を除去し、緻密なシリカ膜を有するバリアー層3である1.2 μm 厚のシリカ膜を形成した。

【0180】さらに、酸素プラズマ（2kW出力、基板温度200℃）で10分間アッシングした。この処理により、カラーフィルターのオーバーコート兼ねるバリアー層の表面は、さらに清浄化され、かつより平坦で完全な $a-SiO_2$ パッシベーション層3を形成した。

【0181】次に、ITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚85nmで64ドット×7ラインの画素（一画素当たり100×100 μm ）を構成するよう成膜、パターニングした。そして、パターニングされたホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。その後、UV/O₃洗浄を行った。

【0182】次いで、基板を成膜室に移動し、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。そして、ホール注入層としてポリ

10

20

30

40

50

(チオフェン-2, 5-ジイル) を10nmの厚さに、ホール輸送層兼黄色発光層としてTPDにルブレンを1質量%の割合でドーブしたものを共蒸着で5nmの膜厚に成膜した。ルブレンの濃度は0.1~10質量%程度が好ましく、この濃度で高効率で発光する。濃度は発光色の色バランスより決定すればよく、この後成膜する青色発光層の光強度と波長スペクトルにより左右される。さらに青色発光層としても4'-ビス[(1,2,2-トリフェニル)エチニル]ビフェニルを50nm、電子輸送層としてAlq3を10nm成膜した。

【0183】次いで、AlLi(Li:7at%)を1nmの厚さに蒸着し、Al電極層を200nmの厚さに成膜し、有機EL素体4を形成した。有機ELディスプレイとして封止する前に乾燥剤(CaH₂)をシリコンゴムに混合して固定化したものを封入し(図示せず)、最後に厚さ100μmのPCTFEフィルム(実施例2で用いたETFEにUV吸収剤を用いないもの)にEVAをコートしたフィルム5にて封止し、有機ELディスプレイを得た。このPCTFEフィルムは、ETFEより吸水率、水蒸気透過率の点で優れている。

【0184】また、比較サンプルとして、厚さ200μmの無色で全光線透過率90%以上の透明性を有し、T_g:230℃の耐熱性を有するポリエーテルスルホン樹脂(PES)シート(住友ベークライト(株)製、FS-5300)を基板としてその上に直接カラーフィルターを設け、その上にアクリル樹脂、反応性アクリルモノマー、光増感剤、重合触媒を含む有機樹脂オーバーコート材を5μmの厚さに塗布し、UV露光量400mj/cm²でUV硬化し、さらに150℃に加熱して熱硬化し、オーバーコート層による平坦化層を形成し、バリア層

を形成しないサンプル(サンプル#A)を作製した。

【0185】このようにして作製した各有機ELカラーディスプレイに直流電圧を印加し、50mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させたところ、発明サンプルの輝度半減時間は400時間以上であったのに対し、比較サンプル#Aは50時間以下となってしまった。また、ごく僅か認められた微少ダークスポットも、本発明サンプルでは400時間以上経過してもダークスポットの成長は認められなかった。これに対し、比較サンプル#Aでは50時間以内に直径約100μm以上に大きく成長したダークスポットが多数観測された。

【0186】この結果から、本発明のバリア層を設けることにより、従来オーバーコート層とバリア層とを設けていたディスプレイと同等かそれ以上の寿命を有することがわかる。なお、カラーフィルター層と、蛍光変換フィルター層とを併用した場合にも略同等の結果が得られた。

【0187】なお、得られた有機ELディスプレイは、比較サンプルを含めて従来のガラス基板、および封止ガラス基板を用いたものと比べて軽量であり、衝撃に対し

てもパネルが割れるような損傷は生じなかった。これにより、特に携帯機器用ディスプレイとして有効であることがわかった。

【0188】【実施例1-2】基材としてコーニング社製7059ガラス基板を洗浄した後、信越シリコン社製KBM603の0.3%水溶液に浸漬し、水洗してシランカップリング処理を行い、220℃、1時間ベーク処理を行った。

【0189】次いで、富士写真フイルム社製、赤色トランサーフィルムを、130℃、ラミ圧2MPa、ラミ速度1.4m/分で基板にラミネートした。その後、トランサーフィルムのベースフィルムを剥離し、赤色用マスクでマスキングし、超高圧水銀灯を用いて所定の積算光量(50~100mj/cm²)となるよう一括露光した。

【0190】次に、所定の現像液と現像材を用いたプロセスにて赤色画素を形成し、上記超高圧水銀灯にて500mj/cm²の露光量で、ガラス基板裏面と画素形成面の両面よりポスト露光し、さらにこのガラス基板を220℃、120分間ベークキングして赤色画素のカラーフィルターを作製した。

【0191】さらに、緑色トランサーフィルム、青色トランサーフィルムを用い、上記と同様の作業を行って赤、緑、青の高精細フルカラー用フィルターを作製した。なお、必要により、黒色トランサーフィルムを上記R、G、Bカラーフィルターの上にラミネートし、超高圧水銀灯(波長カットフィルターを使用し、365nmにて)を用い、積算光量を50~100mj/cm²として、上記R、G、Bカラーフィルターの裏面のガラス基板側より露光すると、RGBの画素がマスクとなり、裏面露光され、上記フィルターと同様の操作によりブラックマトリクスを形成してもよい。

【0192】次に、この基板のフィルター上に、ポリシラザン部分メチル変性体[構造体中の水素置換率10at%]のキシレン30質量%溶液(Pd触媒含有品)を、スピンコーターを用いて実施例1と同様に塗布し、水蒸気酸化、ベークキングを施して、0.4μm厚の高い光透過率、耐熱性を有し、極めて平坦で緻密なメチル基を微量含むシリカ膜を得た。

【0193】さらにこのシリカ膜の上にメチル基を有しない[-(SiH₂-NH)_m-]ポリシラザン20wt%キシレン溶液をスピンコーターにて塗布し、上記と同一条件で水蒸気酸化、ベークキングを施して、0.4μm厚の高い光透過率、耐熱性を有し、極めて平坦で緻密なシリカ膜を得た。

【0194】次に、実施例1-1と同様に、酸素プラズマアッシング、ホール注入層、発光層その他の構成層を、ドライプロセスで積層し、有機EL素子を得た。

【0195】ここで、メチル基を含まないポリシラザンより得られたシリカ膜は、アモルファス無機シリカ膜として極めて緻密で、水蒸気、酸素ガス、バリア膜として

ベストであるが、膜厚が $0.6\mu\text{m}$ に達するとクラックを発生することがある。これに対し、部分メチル化ポリシラザン変性対は、膜厚が $1.0\mu\text{m}$ を超えてもクラックが発生せず、下地のフルカラーフィルター表面を平坦化させ、優れたEL素子を得るために極めて有効である。すなわち、平滑性(AFMによる凹凸測定で $R_{\text{max}}20\text{nm}$ 以下)を保つのに有効である。このため、上部に形成される極めて薄い有機EL発光層、ITO透明電極薄膜などを、真空プロセスで成膜する際の平坦均一性を保持し、局部的凹凸に起因する有機ELディスプレイの“ダークスポット”、“画面の色むら”防止に有効であった。

【0196】また、無機アモルファスシリカ膜は、ガスパッシベーション膜として極めて優れており、有機ELディスプレイの加速寿命劣化評価の高温保持テストでも、上記“ダークスポット”の発生や、微小ダークスポットの成長を抑え、“画面の色むら”の発生、劣化テストによる成長素子に有効であった。

【0197】[実施例1-3] 図2に示すように、基板11としてアルミナ基板を用いた。この基板11上に、RFスパッタ法によりAl電極12を膜厚 200nm で形成した。次に、 $\text{SiO}_2:\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ をそれぞれ質量比 $45:30:12:1$ で含有するターゲットを用い、RFスパッタ法にて、投入電力 1.5kw 、 $\text{O}_22\%$ 、 0.4Pa の条件で、膜厚 100nm に成膜し、 220°C で4時間アニールして結晶化し、ガラスセラミック膜による下部絶縁層13を形成した。

【0198】この上に、基板温度を 200°C とし、EB蒸着法により $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 蛍光体薄膜(発光層)14を 600nm 形成した、 600°C 、真空中で10分間アニールした。次に、基板温度を 550°C とし、 ZnS と SrS をモル比で $1:3$ に混合し、さらに Ce_2S_3 を SrS に対して $\text{Ce}:0.2\text{mol}\%$ 添加し、この母体材料組成に対し ZnS を 33.3% 混合したターゲットを用い、ArガスによりRFマグネトロンスパッタリング法で膜厚 600nm の $\text{SrS}:\text{Ce}$ 蛍光体薄膜14を形成した。

【0199】次に、上記と同様にしてガラスセラミック膜による上部絶縁層15を、 $\text{SrS}:\text{Ce}$ 蛍光体薄膜14上に 100nm 形成した。

【0200】さらに、ITO酸化物ターゲットを用いRFマグネトロンスパッタリング法により、基板温度 250°C で、膜厚 200nm のITO透明電極16を所定のパターンに形成し、EL素体を形成した。

【0201】モレキュラーで十分脱水したキシレンを用い、 $20\text{wt}\%$ ポリシラザン溶液を精密ダイコーター

〔(株)ヒラノテクシート社製、CAPコーター〕にて塗布し、 N_2 雰囲気下で 100°C でホットプレートにて乾燥後、プリベークし、真空度 0.001Pa に保った真空加熱炉中で 900°C 、30分間焼成し、 SiN_x 絶縁

層17を形成した。

【0202】次いで、上記 SiN_x 絶縁層の膜厚が 200nm と薄膜であるため、ポリシラザン部分メチル化変性体〔構造体中の水素 $10\text{at}\%$ 置換品〕のキシレン 30 質量%溶液(Pd触媒含有品)を、ダイコーターを用いて実施例1と同様に塗布し、プリベーク後、 350°C で1時間(加熱のみ、加湿なし)ベークして膜厚 $2.5\mu\text{m}$ の微小のメチル基を含むシリカ層17を形成した。

【0203】次いで、実施例1-2と同様にして、ガラス封止板(コーニング社製7059基板)20上に富士写真フイルム社製、R、G、Bトランサーフイルムを張り付け、露光し、さらにベークングしてカラーフィルター19を作製した。

【0204】さらに、低融点熱可塑フッ素樹脂ダイニオン(住友3M社製)THV-400のTダイ押し出し成形フィルム($100\mu\text{m}$ 厚)18を、封止板のカラーフィルター19と、上記EL素体のメチル基を含むシリカ層17の間に挟み、真空ラミネーターにて 150°C 、1時間処理して図2に示すようなフルカラー無機EL素子を得た。

【0205】、得られた構造から真空中で、プローブ電極を用いて、Al電極、ITO透明電極から電極を引き出し、 1kHz のサイン波交流電界を印加することにより、所定の発光が再現良く得られた。

【0206】[実施例2-1] コーニング社製7059ガラス基板上に、青色透過層と、緑色透過層と、赤色透過層として、富士ハント社製のカラーフィルターで、カット光が緑は 560nm 以上の波長の光および 480nm 以下の波長の光、青は 490nm 以上の波長の光、赤は 580nm 以下の波長の光であるものを用い、パターン形成した。

【0207】次に、ペルヒドロポリシラザン($\text{Mn}=1000$)のキシレン溶液(濃度 $20\text{wt}\%$:東燃(株)製L110、数十ÅのPd触媒含有品)の塗布液を、スピコーター、ダイコーター、フレキシコーター、グラビアコーター等のいずれかの薄層用コーターにより、前記カラーフィルターがパターン形成された基板上にウェット膜厚で $1.5\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、熱風乾燥後、 180°C にて30分~1時間アニールした。次に、この基板を連続して 90°C 80%RH雰囲気条件下で3時間加熱水蒸気酸化した。その際、Pd触媒を含有しているため、この加熱および水蒸気酸化によりペルヒドロポリシラザンはシリカ膜に転化し、そのまま連続して 110°C で加熱し、完全に水分を除去しシリカ膜を有するバリア層である $1.0\mu\text{m}$ 厚のシリカ膜を形成した。

【0208】さらに、酸素プラズマ(2kW 出力、基板温度 200°C)で10分間アッシングした。この処理により、カラーフィルターのオーバーコート兼ねるバリア層の表面は、さらに滑浄化され、かつより平坦で完全な a-SiO_2 パッシベーション層を形成した。

【0209】次に、ITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚85nmで64ドット×7ラインの画素（一画素当たり100×100μm）を構成するよう成膜、パターンニングした。そして、パターンニングされたホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。その後、UV/O₃ 洗浄を行った。

【0210】次いで、基板を成膜室に移動し、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。そして、ホール注入層としてポリ（チオフェン-2,5-ジイル）を10nmの厚さに、ホール輸送層兼黄色発光層としてTPDにルブレンを1wt%の割合でドープしたものを共蒸着で5nmの膜厚に成膜した。ルブレンの濃度は0.1～10wt%程度が好ましく、この濃度で高効率で発光する。濃度は発光色の色バランスより決定すればよく、この後成膜する青色発光層の光強度と波長スペクトルにより左右される。さらに青色発光層としても4-ビス〔(1,2,2-トリフェニル)エチニル〕ビフェニルを50nm、電子輸送層としてAlq₃を10nm成膜した。

【0211】次いで、AILi（Li：7at%）を1nmの厚さに蒸着し、Al電極層を200nmの厚さに成膜した。最後にガラス封止し、有機ELディスプレイを得た。

【0212】また、比較サンプルとして、カラーフィルター上に、アクリル樹脂を5μmの厚さに塗布し、150℃に加熱して熱硬化し、オーバーコート層を形成しバリア層を形成しないサンプル（サンプル#A）を作製した。

【0213】このようにして作製した各有機ELカラーディスプレイに直流電圧を印加し、50mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させたところ、発光サンプルの輝度半減時間は500時間以上であったのに対し、比較サンプル#Aは50時間以下となってしまった。この結果から、本発明のバリア層を設けることにより、従来オーバーコート層とバリア層とを設けていたディスプレイと同等かそれ以上の寿命を有することがわかる。なお、カラーフィルター層と、蛍光変換フィルター層とを併用した場合にも略同等の結果が得られた。

【0214】【実施例2-2】実施例2-1と同様にして、ガラス基板上に、カラーフィルター層をパターン形成した。

【0215】次に、実施例2-1で用いたペルヒドロポリシラザン（#L110）のNH₂基の水素をCH₃に置換した有機ポリシラザンのキシレン溶液（濃度20wt%：東燃（株）製）の塗布液を、スピンコーターにより、前記カラーフィルターがパターン形成された基板上にウェット膜厚で1.5μmの厚さに塗布し、熱風乾燥後、180℃にて30分アニールした。

【0216】次に、実施例2-1と同様にペルオキシシ

ラザン（D820：東燃（株）製：分子量M_n=700、触媒としてトリメチルアミン5wt%が添加されている）をスピンコーターにより、ウェット膜厚で1.5μmの厚さに塗布し、熱風乾燥後、180℃にて30分アニールした。

【0217】次いで、この基板を連続して90℃80%RH雰囲気条件下で3時間加熱水蒸気酸化し、シリカ膜に転化し、そのまま連続して110℃で加熱し、完全に水分を除去しシリカ膜を有する第2のバリア層である0.8μm厚のシリカ膜を形成した。

【0218】さらに、酸素プラズマ（2kW出力、基板温度200℃）で10分間アッシングした。この処理により、カラーフィルターのオーバーコートを兼ねるバリア層の表面は、さらに清浄化され、かつより平坦で完全なα-SiO₂パッシベーション層を形成した。

【0219】得られた2層構造のパッシベーション膜は、第1層の有機ポリシラザンよりなるメチル基含有の有機/無機（SiO₂）ハイブリッドバリア層が介在するため、実施例2-1のパッシベーション膜よりパターンニングされたカラーフィルター表面との”親和性”、”密着性”が更に向上した。

【0220】しかし、上記第1層のみでパッシベーション膜を構成した場合、加湿耐薬品性加速テストでは、カラーフィルターを形成するときに用いたポジレジストの残渣を除去する剥離材（有機強アルカリ/NMP溶剤使用）によりバリア層が侵され、緻密なSiO₂よりなる第2の層が非常に有効に機能していることが確認された。

【0221】また、本実施例の第1のバリア層の代わりに、有機-無機ハイブリッド樹脂層（1）として例示した、光重合開始剤を含有し、ペルヒドロポリシラザンと、UV架橋性アクリレート誘導体の混合物よりなる透明性硬化物や、同様に（2）、（3）で例示した膜を用いた場合にも、加湿耐薬品性加速テストでは、加熱剥離材により侵される傾向を示した。このことから、EL素子に用いる場合には、有機層や電極への水分、O₂ガス、その他カラーフィルターからのアウトガス等を遮断する上で本実施例の第2の緻密なSiO₂層が不可欠であることがわかった。

【0222】次に、実施例2-1と同様にして、ITO透明電極をパターンニングし、ホール注入層、ホール輸送層、電子注入輸送・発光層、AILi/Al電極層を成膜した。最後にガラス封止し、有機ELディスプレイ（サンプル2）を得た。

【0223】このようにして作製した各有機ELカラーディスプレイに直流電圧を印加し、50mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させたところ、輝度半減時間は500時間以上であった。この結果から、本発明のバリア層を設けることにより、従来オーバーコート層とバリア層とを設けていたディスプレイと同等かそれ以上の寿命

を有することがわかる。

【0224】〔実施例2-3〕マスクアライメントシステムを装備した高周波イオンプレーティング装置に、予め200℃、2時間ベーキングしたコーニング社製7059ガラス基板を挿入した。その後、RF電力200Wをイオンプレーティング内のコイルに印加してアルゴンプラズマを発生させ、イオンボンバードにより基板表面を洗浄した後、基板温度を50℃にまで下げた。

【0225】次に、有機着色顔料をグラファイトセルに入れ、 1.33×10^{-6} Pa (10^{-4} Torr) 程度の真空下で有機顔料を昇華させ、カラーフィルター膜を形成した。このとき、プラズマ中を昇華した有機顔料が通過する際、プラズマガスに衝突して有機顔料表面が活性化するためか、単純な抵抗加熱による蒸着膜に比べると基板／有機顔料同士での相互作用が働くことにより、基板との密着性、平坦性なども含め、良好な膜が得られた。

【0226】使用した赤色Rと、青色Bと、緑色Gの有機顔料は、“ガラス基板に成膜した後の結晶成長による表面平坦性の粗れ防止”、“カラーフィルターとしての色調性能”、“基板加熱に対する耐熱性(約250℃以上)”を満足する蒸着し易い有機顔料として、下記のものを用いた。なお、耐熱性とは主に、フィルター層上に形成されるITO透明電極膜の、結晶性向上、低抵抗化を図るために行われる熱アニールに対するものである。

【0227】R：ジケトピロロピロールレッド

G：テトラメトキシバナジルフタロシアニン

B：モノクロール-Cu-フタロシアニン

R、G、Bのフィルター層は、それぞれNiメタルマスクにてパターンニングした。

【0228】このようにして得られたカラーフィルターは、0.3~0.7μmの薄膜で、厚み変動も少なく平坦であり、十分な色度を示すと共に、高い光透過率を有する優れたカラーフィルターが得られた。

【0229】次に、実施例2-1と同様に、ペルヒドロポリシラザンのキシレン溶液(東燃(株)製L110)の塗布液をジブチルエーテルにて希釈し、(株)ヒラノテクノシード製、薄膜塗工装置(CAPコーター)にてオーバーコートし、実施例2-1と同一条件で加湿、加熱し、1.5μm厚のa-SiO₂層をフィルター層上に形成した。

【0230】さらに、実施例2-1と同様にして酸素プラズマでアッシングし、SiO₂層の表面をより完全なa-SiO₂パッシベーション層とした。厚み変動もRa30nm以内と平坦であった。

【0231】次に、実施例2-1と同様にして、ITO透明電極をパターンニングし、ホール注入層、ホール輸送層・発光層、発光層、電子注入輸送、AILi/AI電極層を成膜した。最後にガラス封止し、有機ELディスプレイ(サンプル3)を得た。

【0232】このようにして作製した各有機ELカラー

ディスプレイに直流電圧を印加し、50mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させたところ、輝度半減時間は500時間以上であった。この結果から、本発明のバリヤー層を設けることにより、従来オーバーコート層とバリヤー層とを設けていたディスプレイと同等かそれ以上の寿命を有することがわかる。なお、カラーフィルター層と、蛍光変換フィルター層とを併用した場合にも略同等の結果が得られた。

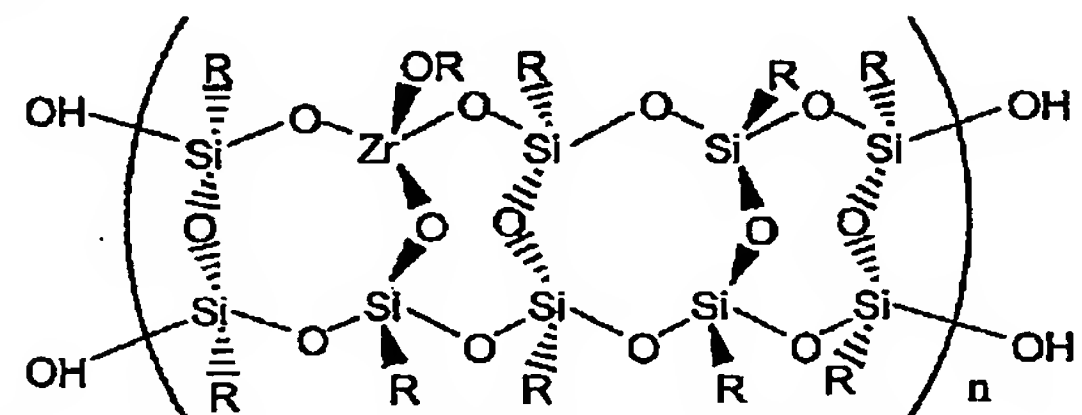
【0233】〔実施例2-4〕実施例2-1で用いたガラス基板に代えて、無色で全光線透過率90%以上の透明性を有し、T_g:288℃の耐熱性を有するポリアリレート樹脂キャストフィルム(ユニチカ(株)製、MF-2000)を用いた。

【0234】200℃、1時間のベーキングを行い、フィルム内の低分子量成分、水分などのアウトガス成分を除去し、実施例1と同様に、カラーフィルター層をパターン形成した。

【0235】次に、カラーフィルター層のオーバーコート層として、第1層に下記構造を有するジルコニア化学修飾ポリシルセスキオキサンポリマー(触媒化成工業(株)製、ZRS™)を、2.5μm塗布し、240℃、30分熱硬化した。

【0236】

【化6】



【0237】次いで、第2層として、実施例2-1と同様にペルヒドロポリシラザンのキシレン溶液(東燃(株)製L110)の塗布液をジブチルエーテルにて希釈し、スピncerコーターにより、第1層上にウェット膜厚で1.5μmの厚さに塗布し、熱風乾燥後、180℃にて30分間アニールした。次に、この基板を連続して90℃80%RH雰囲気条件下で3時間加熱水蒸気酸化した。

【0238】次に、実施例2-1と同様にして、ITO透明電極をパターンニングし、ホール注入層、ホール輸送層・発光層、発光層、電子注入輸送、AILi/AI電極層を成膜した。最後にガラス封止し、有機ELディスプレイ(サンプル4)を得た。

【0239】このようにして作製した各有機ELカラーディスプレイに直流電圧を印加し、50mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させたところ、輝度半減時間は500時間以上であった。この結果から、本発明のバリヤー層を設けることにより、従来オーバーコート層とバリヤー層とを設けていたディスプレイと同等かそれ以上の寿命を有することがわかる。

【0240】このサンプルは、基板がプラスチックであるために軽量であり、ガラスのように脆性破壊の心配もなく、ある程度の可撓性を有するフィルム状の有機ELディスプレイが得られた。

【0241】【実施例3-1】図3に示すように、基板31として、ポリカーボネート樹脂ベースを両面ガスバリア層で挟みさらにその片面にITO透明電極薄膜を設けた、帝人 光学導電性フィルム エクリアHT-60（光学等方性ポリカーボネートフィルム）を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。その後十分に加熱乾燥し、このITO膜をホール注入電極層32とした。このITO膜の表面抵抗は60Ω/□であった。

【0242】ITO電極層32等が形成された基板の表面をUV/O₃ 洗浄した後、レジストを塗布し、フォトリソ法により1mmピッチのストライプにパターニングした。

【0243】次いで、ホール輸送層33を形成した。ホール輸送層は、トルエン溶媒に、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（poly(3,4-ethylene dioxithiophene)/polystyrene sulphonate）PEDOT/PSSを1.5質量%溶解させたものを、スピコートで40nm厚に形成した。

【0244】次に発光層34として、10~25gのメタノールにつき1gのポリマー濃度のポリフェニレンビニレン（PPV）ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジーLDT製の前駆体メタノール溶液（塗布溶液）を、前記のPEDOTが形成された基板上に均一にスピコートした。

【0245】さらに、電子注入輸送層として、基板を真空蒸着装置に移し、LiFを6nmの膜厚に成膜し、続けて金属Caを6nm成膜した。その後、Alを200nmの厚さに蒸着して陰電極36とした。

【0246】Pd触媒の入ったNV30%のキシレン溶解ポリシラザン溶液L110（東燃（株）製）を、Al電極、ITO電極にリード線を半田付けした上記の本モジュールに対し、EV Groop US Inc 製、またはノードソン社製 精密スプレーコートにより3次元スプレーコートにより、1.2μm 厚に塗布し、直ちに乾燥、ベークした。これにより前記前駆体ポリマーは、EL発光特性PPV膜（厚さ200~300nm）に変換された。

【0247】このようにして、ポリシラザンディップコートにより、SiO_xN_y（O/（O+N）原子比70%）1μmの膜厚に封止されたフレキシブルな有機EL素子を得た。

【0248】得られた有機EL素子のサンプルに、空气中で電界を印加したところ、ダイオード特性を示し、ITO側をプラス、LiF/Ca/Al電極側をマイナスにバイアスした場合、電流は、電圧の増加とともに増加し、通常の室内ではっきりとした発光が観察された。また、リーク電流、および選択した電極ライン以外からの

発光は見られなかった。この素子を80℃の雰囲気中で100時間加速劣化テストを行った後も輝度の劣化は認められず、ダークスポットの発生も確認できなかった。

【0249】【実施例3-2】図4に示すように、コーニング製1737耐熱性無アルカリガラス基板41の上にアモルファス・シリコン層をCVD法により成膜した。このアモルファス・シリコン層を熱およびレーザーアニールにより固相成長させて活性層（ポリシリコン層）とし、さらにその上にゲート酸化膜となるSiO₂層を、例えばプラズマCVD法により成膜した。このSiO₂層の上に、ゲート電極となるMo-Si₂層を、スパッタ法によりした。それからこのMo-Si₂層および上記で形成したSiO₂層を、例えばドライエッチングによりパターニングし、ゲート電極およびゲード酸化膜を得た。

【0250】次いで、このゲート電極をマスクとしてシリコン活性層のソース・ドレイン領域となるべき部分にイオンドーピング法により、N型の不純物：Pをドーピングした。

【0251】次に、これを窒素雰囲気中で約550℃で10時間加熱して、ドーパントの活性化を行った。さらに、水素雰囲気中で約400℃で30分加熱処理して水素化を行い、半導体の欠陥準位密度を減少させた。

【0252】そして、この基板全体に絶縁層となる第1のSiO₂層を、厚さ約8000Å成形した。この絶縁層となる第1のSiO₂膜43をエッチングし、コンタクト用のホールを形成した。次いで、ドレイン、ソース配線電極としてAlを蒸着し、TFTアレイ42を形成した。

【0253】次に、有機EL素子の形成領域にホール注入電極となるITO44を成膜し、配線電極と接続した。ITO44をパターニングした後、発光領域以外を覆うように上記同様に第2のSiO₂層45を100nmの膜厚に形成し、パターニングした。

【0254】さらに、この第2のSiO₂層45上に、素子分離構造体として、ポリイミドを約1~2μmの厚さに形成し、パターニングして分離用隔壁46とした。

【0255】次いで、ホール輸送層47を形成した。ホール輸送層47は、トルエン溶媒に、PEDOT/PSSを1.5質量%溶解させたものを、スピコートで40nm厚に形成した。

【0256】PEDOT/PSSが塗布された基板を、80℃で1時間真空乾燥を行い、その後キシレンを溶媒にした、RGBの各発光色に対応した3種類のポリフルオレン発光層48をそれぞれ塗布した。このときの、膜厚は700nmであった。さらに、80℃で真空乾燥を10分行った。

【0257】次いで、基板を真空蒸着装置に移し、無機電子注入層49としてLiFを5nmの膜厚に成膜し、続けてAlを200nmの厚さに蒸着して陰電極50とし、

実施例3-1と同様にして電子注入電極上に保護膜51を形成した。最後にガラス封止して有機EL素子を得た。

【0258】得られた有機EL素子のサンプルに、空气中で電界を印加したところ、各画素はダイオード特性を示し、ITO側をプラス、LiF/AI電極側をマイナスにバイアスした場合、電流は、電圧の増加とともに増加し、各画素から通常の室内ではっきりとした発光が観察された。また、リーク電流、および選択した電極ライン以外からの発光は見られなかった。

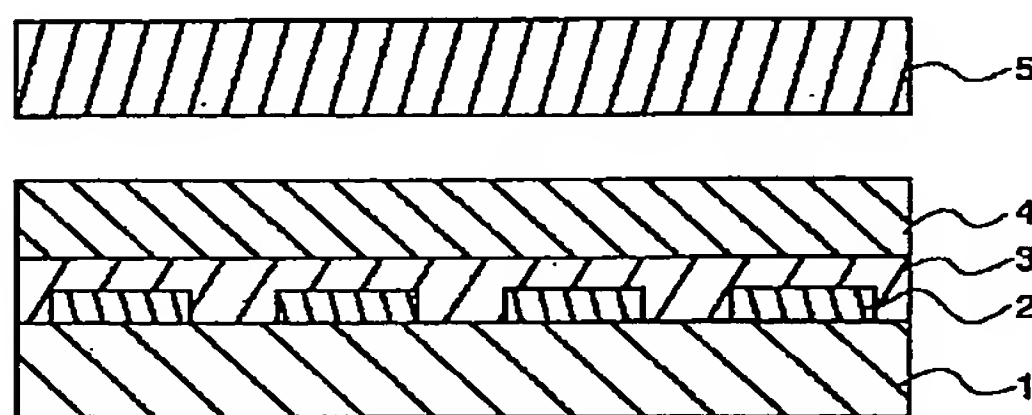
【0259】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、透光性、耐熱性、パッシベーション性（ガスバリアー性、オリゴマー吐出防止性、アウトガス低減）、耐吸水（湿）性、化学劣化安定性、寸法形態安定性、表面反射防止性、電気絶縁性、耐紫外光劣化性、ひいては耐候性に優れ、常圧下での成膜が可能であるなど生産性に優れた基材、保護部材を有する発光素子を提供することであり、ひいては信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの発光素子を提供することができる。

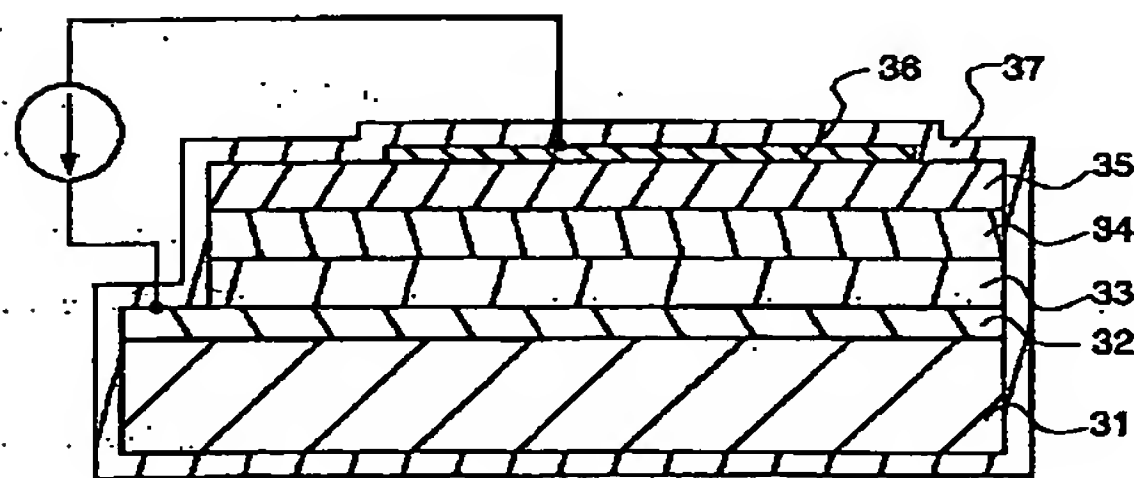
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子である有機EL素子の基本構成を示した断面概略構成図である。

【図1】



【図3】



【図2】本発明の発光素子である無機EL素子の基本構成を示した断面概略構成図である。

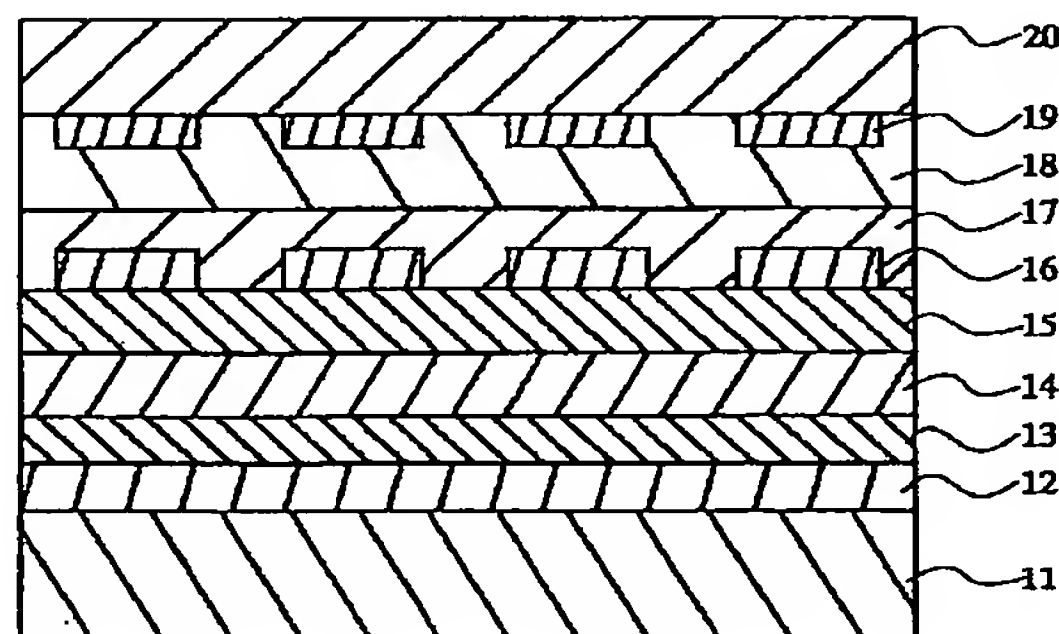
【図3】実施例3-1で作製した本発明の発光素子である有機EL素子の基本構成を示した断面概略構成図である。

【図4】実施例3-2で作製した本発明の発光素子である有機EL素子の基本構成を示した断面概略構成図である。

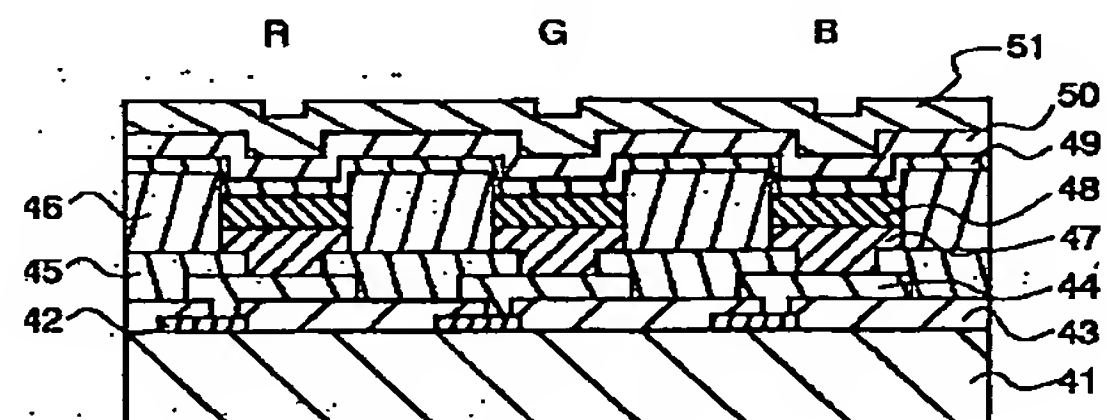
【符号の説明】

- | | | |
|----|----|--------------------|
| 10 | 1 | 基材 |
| | 2 | カラーフィルター |
| | 3 | シリカ膜 |
| | 4 | 発光素子構造体（有機EL構造体） |
| | 5 | 封止板 |
| | 11 | 基板 |
| | 12 | 下部電極（AI電極） |
| | 13 | 下部絶縁層 |
| | 14 | 発光層（2層構造） |
| | 15 | 上部絶縁層 |
| 20 | 16 | 上部電極（透明電極） |
| | 17 | バリア層（ポリシラザン層、2層構造） |
| | 19 | カラーフィルター |
| | 20 | 封止板 |

【図2】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB04 AB12 AB13 AB15 AB18
BA06 BB01 BB07 CA01 CA05
CA06 CB01 DA01 DA05 DB01
DB02 DB03 EA02 EB00 EB01
FA01